Untersuchungen über Kondensation, Packungsdichte und Orientierung von Gold auf Alkalihalogenidspaltflächen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Peter Koch
aus Stuttgart

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547611_0067

Untersuchungen über Kondensation, Packungsdichte und Orientierung von Gold auf Alkalihalogenidspaltflächen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Hans Peter Koch
aus Stuttgart

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	:	11. Juli 1969
Dekan	:	Prof. Dr. A. Seilacher
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. W. v. Engelhardt
2. Berichterstatter	:	Prof. Dr. H. Dachs

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
II.	DIE ANLAGE ZUR HERSTELLUNG DER AUFDAMPFSCHICHTEN	7
III.	MESSUNG DER PACKUNGSDICHTE VON DÜNNEN GOLD-SCHICHTEN	9
	1. Meßverfahren und Meßanordnung	9
	2. Herstellung und Präparation der Schichten	14
	3. Meßergebnisse	16
	4. Diskussion der Ergebnisse	24
IV.	KONDENSATIONSKOEFFIZIENTEN VON GOLD AUF VERSCHIEDENEN ALKALIHALOGENIDEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER UNTERLAGETEMPERATUR	27
	1. Messung von Kondensationskoeffizienten	28
	2. Diskussion	34
V.	ORIENTIERUNGSVERHALTEN VON GOLD AUF NACL-, KCL- UND RBBR- SPALTFLÄCHEN	39
	1. Ergebnisse	39
	2. Diskussion	43
VI.	ZUSAMMENFASSUNG	47
VII.	LITERATURVERZEICHNIS	49

I. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß viele Eigenschaften dünner Metall-, Nichtmetall- und Halbleiterschichten, die durch Kondensation aus der Dampfphase auf einer Unterlage gewonnen werden, vor allem durch die Vorgänge in der Anfangsphase des Schichtwachstums bestimmt werden. Diese aber hängen von den Versuchsbedingungen, wie Restgasdruck und -zusammensetzung, Art und Beschaffenheit der Unterlage, Temperatur der Unterlage, Aufdampfrate usw. ab.

Die Elementarvorgänge bei der Schichtentstehung wurden schon von zahlreichen Autoren untersucht und diskutiert, so von VOLMER (1), FRENKEL (2), POUND und Mitarbeiter (3), WALTON (4) und anderen. Danach stellt man sich den Kondensationsvorgang folgendermaßen vor: Die auf einer Oberfläche auftreffenden Atome werden an dieser entweder sofort reflektiert, oder zunächst festgehalten und dann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wiederverdampft. Bei den hier interessierenden Systemen überwiegt der letztere Prozeß. Die Adatome können sich längs der Oberfläche bewegen. Dabei kommt es zu Zusammenstößen mit anderen Adatomen und dadurch zur Bildung größerer Aggregate, deren Wiederverdampfungswahrscheinlichkeit wesentlich geringer ist als die der Einzelatome. Durch Anlagerung weiterer Adatome können dann die Aggregate wachsen. Gleichzeitig finden aber auch Zerfallsprozesse statt, denen vor allem diejenigen Aggregate unterliegen, die nur aus wenigen Atomen bestehen (Unterkeime). Für das Zustandekommen einer zusammenhängenden Schicht ist es daher wesentlich, daß durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen die entstehenden Keime eine bestimmte kritische Größe überschreiten können.

Die Berechnung der kritischen Keimgröße des Systeme Dampf-

Kondensat - Unterlage steht im Mittelpunkt der VOLMERschen Keimbildungstheorie (1). Im Rahmen dieser Theorie wird die sogenannte "Kapillarannäherung" verwendet, bei der angenommen wird, daß für die spezifische freie Oberflächenenergie eines bei der Keimbildung entstehenden Aggregates die entsprechende Größe der stabilen Makrophase eingesetzt werden kann. Dabei wird weiter vorausgesetzt, daß die spezifische freie Oberflächenenergie des Kondensates isotrop und die Spannung in der Grenzlinie zwischen den drei Phasen Null ist. Dann hat das Aggregat die Form eines Kugelabschnittes mit einem Krümmungsradius r und zwischen dem Aggregat und der Unterlage stellt sich ein Randwinkel θ ein.

Unter diesen Voraussetzungen ist nach NEUGEBAUER (5) der Radius eines kritischen Keimes r^+ gegeben durch die Beziehung

$$r^+ = \frac{-2\,(a_1\sigma_k + a_2\sigma_{uk} - a_2\sigma_u)}{3a_3 \cdot \Delta F_v} \qquad (1)$$

a_1, a_2, a_3 = geometrische Konstanten des Keimes,
σ_k = spezifische freie Oberflächenenergie des Keimes,
σ_{uk} = spezifische freie Grenzflächenenergie zwischen Unterlage und Keim,
σ_u = spezifische freie Oberflächenenergie der Unterlage,
ΔF_v = Kondensationsenergie des Schichtmaterials.

Die Gl. (1) läßt sich mit Hilfe der YOUNGschen Gleichung

$$\sigma_u - \sigma_{uk} = \sigma_k \cdot \cos\theta \qquad (2)$$

umformen zu

$$r^+ = \frac{-2\,\sigma_k\,(a_1 - a_2\cos\theta)}{3a_3 \cdot \Delta F_v} \qquad (3)$$

Aus dieser Gleichung (3) lassen sich zwei Grenzfälle hin-

sichtlich der kritischen Keimgröße herleiten:

a) Ist die Wechselwirkung zwischen Kondensat und Unterlage groß, der Randwinkel damit klein oder sogar Null, so ist

$$r^+ = \frac{-2\sigma_k(a_1 - a_2)}{3a_3 \Delta F_v} \qquad (4)$$

In der Praxis liegt dieser Grenzfall vor, wenn $\sigma_u \gg \sigma_k$ ist.

b) Ist dagegen die Wechselwirkung zwischen Kondensat und Unterlage nur gering, der Randwinkel daher groß oder sogar 180°, so gilt

$$r^+ = \frac{-2\sigma_k(a_1 + a_2)}{3a_3 \Delta F_v} \qquad (5)$$

Dieser Grenzfall ist erfüllt für $\sigma_k \gg \sigma_u$, das bedeutet, daß in diesem Falle r^+ größer als im zuerst diskutierten Beispiel ist.

Unter der Voraussetzung , daß die Kapillarannäherung für jede Keimgröße gültig ist, müßte daher für ein gegebenes Aufdampfmaterial und unter sonst gleichen Bedingungen die kritische Keimgröße mit wachsender spezifischer freier Oberflächenenergie der Unterlage abnehmen. Die Berechtigung der Kapillarannäherung wird nun von einigen Autoren, zumindest für kleinere Keime mit weniger als 50 Atomen, angezweifelt. Da die Keime erfahrungsgemäß in vielen praktisch interessierenden Fällen nur wenige Atome enthalten, stellt sich die Frage, ob hier der Einfluß der grenzflächenenergetischen Größen von den theoretischen Überlegungen noch qualitativ richtig erfaßt wird.

Eine Möglichkeit zur Prüfung der Gültigkeit der Kapillarannäherung besteht darin, die Kondensationskoeffizienten geeigneter Aufdampfmaterialien auf Unterlagen mit verschiedener

spezifischer freier Oberflächenenergie unter sonst gleichen Versuchsbedingungen zu messen.

Der Kondensationskoeffizient ist de-finiert als das Verhältnis

$$\beta = \frac{N_{ad}}{N\downarrow} \qquad (6),$$

worin N_{ad} die Zahl der kondensierten Atome und $N\downarrow$ die Gesamtzahl der auf einer Unterlage auftreffenden Atome bedeutet. Zwischen dem so definierten Kondensationskoeffizienten und der kritischen Keimgröße besteht insofern ein Zusammenhang, als die Zahl der wiederverdampfenden Atome mit zunehmender kritischer Keimgröße ebenfalls zunimmt.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Kondensationskoeffizient und spezifischer freier Oberflächenenergie der Unterlage nachzuweisen, bestimmte RENZ (6) im Hochvakuum die Kondensationskoeffizienten von Silber auf verschiedenen Alkalihalogenidspaltflächen und fand dabei keinerlei Abhängigkeit von der Art der Unterlage. Nun muß allerdings bezweifelt werden, ob sich im Hochvakuum und bei Zimmertemperatur die spezifischen freien Oberflächenenergien der verschiedenen Spaltflächen überhaupt voneinander unterscheiden. Untersuchungen u.a. von BAYH (7), BAYH und PFLUG (8) und PFLUG (9) zeigen nämlich, daß bei diesen Bedingungen die Spaltflächen der Alkalihalogenide durch die Adsorption von Fremdmolekülen aus der Gasphase - es handelt sich dabei in erster Linie um Wassermoleküle - energetisch abgesättigt und nivelliert sind. Daß durch solche Adsorptionsschichten die Kondensation von Metallen auf Alkalihalogenidoberflächen beeinflußt wird, konnten INO, WATANABE und OGAWA (10), MATTHEWS und GRÜNBAUM (11), HARSDORFF (12), GREEN und BAUER (13), BAUER, GREEN, KUNZ und POPPA (14), GILLET, ROUX und GILLET (15), ADAM (16) und andere bei Epitaxieuntersuchungen an dünnen Aufdampfschichten zeigen. So ist bekannt, daß eine vollständig orientierte Schicht nur entstehen kann, wenn die Temperatur der Unterlage einen kritischen Wert,

die sogenannte Epitaxietemperatur , erreicht. Nach den Untersuchungen obiger Autoren hängt jedoch diese Temperatur von der Aufdampfrate, vom Restgasdruck, der Restgaszusammensetzung und damit von der Anwesenheit von Adsorptionsschichten ab, und zwar werden auf der reinen Oberfläche merklich höhere Epitaxietemperaturen gemessen als auf der mit einer Adsorptionsschicht bedeckten Unterlage.

Nach den Untersuchungen von BAYH und PFLUG (8) ist es möglich, das an den (100)-Flächen von Alkalihalogenidkristallen adsorbierte Wasser durch Aufheizen der Kristalle im Hochvakuum auf Temperaturen zwischen 250 und 400°C in den meisten Fällen quantitativ zu entfernen. Um den vermuteten Einfluß der Wasseradsorptionsschicht auf die Kondensationsvorgänge und das Orientierungsverhalten der kondensierten Phase nachweisen und ausschalten zu können, erscheint es daher zweckmäßig, die Messung der Kondensationskoeffizienten und die Untersuchung dünner Schichten auf diesen Temperaturbereich auszudehnen.

Die Bestimmung des Kondensationskoeffizienten macht nach Gl. (6) die Messung der insgesamt auf die Unterlage treffenden Atome $N\downarrow$, sowie der haften bleibenden Atome N_{ad} erforderlich. $N\downarrow$ kann mit Hilfe einer Schwingquarzanordnung nach SAUERBREY (17) gemessen werden, wobei angenommen wird, daß der Kondensationskoeffizient für das aufzudampfende Material auf den Schwingquarzelektroden gleich Eins ist, wenn letztere aus dem selben Material bestehen. Zur Bestimmung der Zahl der kondensierten Atome N_{ad} wird mit Hilfe eines Vielstrahlinterferenzmikroskops nach TOLANSKY (18) die optische Dicke der Aufdampfschicht gemessen. Aus dieser kann dann auf N_{ad} geschlossen werden, wenn die Dichte der dünnen Schicht bekannt ist. Nach den Untersuchungen von BLOIS und RIESER (19), WAINFAN, SCOTT und PARRATT (20), WOLTER (21), HARTMAN (22) und EDGECUMBE (23), die bei Dichtemessungen an dünnen Metallschichten zu teilweise einander widersprechenden Ergebnissen kamen, ist es keineswegs sicher,

ob im Bereich der für die Bestimmung der Kondensationskoeffizienten interessierenden Schichtdicken mit dem Dichtewert des kompakten Materials gerechnet werden darf. So fanden BLOIS und RIESER bei verschiedenen Metallschichten mit abnehmender Dicke immer auch eine deutliche Abnahme der Dichtewerte, während WOLTER, EDGECUMBE und auch WAINFAN, SCOTT und PARRATT schon bei dünnsten Schichten konstante Dichtewerte angeben. Außerdem zeigen elektronenmikroskopische Untersuchungen an dünnen Schichten, daß bei gegebener Aufdampfmenge die Verteilung des Materials über die Oberfläche und damit auch die optisch gemessene Schichtdicke stark von der morphologischen Beschaffenheit der Unterlage abhängt. Aus diesem Grunde erweist es sich als notwendig zu prüfen, ob bei der Bestimmung der Zahl der kondensierten Atome N_{ad} tatsächlich die Dichte des kompakten Materials verwendet werden darf, oder ob stattdessen die effektive Packungsdichte der dünnen Schicht berücksichtigt werden muß.

Zur Bestimmung der Packungsdichte dünner Schichten soll mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers in diesen die Absorption von Röntgenstrahlen gemessen und hieraus die Röntgenstrahldicke berechnet werden. Diese soll dann zur optischen Dicke in Beziehung gesetzt werden.

Für die Messungen sollen Unterlagen aus Kollodium, NaCl, KCl, und RbBr verwendet werden. Als Aufdampfmaterial soll ausschließlich Gold dienen, welches gegenüber Röntgenstrahlung ein besonders günstiges Absorptionsverhalten aufweist.

II. DIE ANLAGE ZUR HERSTELLUNG DER AUFDAMPFSCHICHTEN

Die Herstellung der Aufdampfschichten erfolgte in einer von der Werkstatt des Institutes gebauten Aufdampfanlage. Der Rezipient konnte mit einer wassergekühlten Öldiffusionspumpe und einer Rotationspumpe auf Drucke von $p \leq 5 \cdot 10^{-5}$ Torr evakuiert werden. Die Versuchsanordnung im Rezipient ist in der folgenden Abb. 1 schematisch dargestellt.

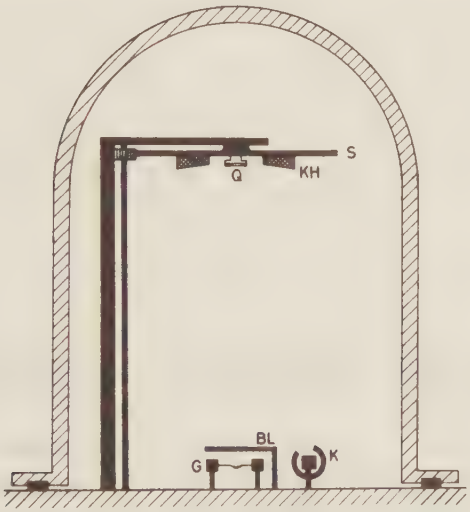


Abb. 1: Schema der Versuchsanordnung im Rezipienten
(S = drehbare Scheibe; KH = Kristallhalterungen;
Q = Schwingquarz; Bl = Blende; G = Goldverdampfer;
K = Kohlebedampfungsquelle)

An einer drehbaren Scheibe S sind symmetrisch zur Rotationsachse zwei Kristallhalterungen KH aus Kupfer befestigt. Beide enthalten im Innern Wolframwendeln und sind über

Schleifkontakte heizbar. Auf diese Weise lassen sich die in diese Halterungen eingespannten Kristalle auf Temperaturen bis ungefähr 500°C aufheizen. Die Temperaturmessung erfolgt durch seitlich in die Kristalle, dicht unter die zu bedampfenden Flächen eingeführten NiCr-Ni-Thermoelemente. Die Meßgenauigkeit beträgt ± 3°C. Als Goldverdampfer G dient ein direkt geheiztes Wolframschiffchen, dessen Abstand zu den zu bedampfenden Flächen 32 cm beträgt. Daneben befindet sich eine Kohlebedampfungsquelle K. Mit Hilfe einer schwenkbaren Blende kann die Gold- und Kohlebedampfung zeitlich genau geregelt werden.

Zur Bestimmung der Aufdampfrate dient eine Schwingquarzanordnung nach SAUERBREY (17), die sich bereits bei den Untersuchungen von RENZ (6) bewährt hatte und von ihm ausführlich beschrieben wurde. Bei diesem Verfahren werden das Objekt und die Oberfläche einer schwingenden Quarzplatte gleichzeitig bedampft. Um für Objekt und Schwingquarz dieselben Aufdampfbedingungen zu gewährleisten, wurde letzterer genau zwischen den beiden Kristallhalterungen in geringem Abstand zu diesen angebracht. Die Eigenfrequenz der verwendeten Quarze beträgt f = 5,5 MHz. Es wurden sogenannte AT-Schnitte verwendet, die ein günstiges Temperaturverhalten zeigen und deren Frequenzkonstante N = 167 Hz·cm beträgt. Die spezifische Massenbelegung dieses Quarzes wurde zu $\varphi = -1{,}463 \cdot 10^{-2}$. Δf (γ/cm^2) bestimmt. Da die spezifische Massenbelegung während des Bedampfungsvorganges sich proportional mit der Frequenzänderung Δf des Quarzes ändert, kann der Bedampfungsvorgang durch genaue Messung von Δf leicht kontrolliert werden. Hierzu dient eine elektronische Schaltung nach HILLECKE und NIEDERMAYER (24), welche die Eigenfrequenz des Meßquarzes mit der etwa gleich großen Frequenz eines Vergleichsquarzes mischt, der sich in einem thermokonstanten Raum befindet. Auf diese Weise entsteht eine Schwebung der Frequenz Δf, die in einen Frequenzzähler gegeben wird und dort abgelesen werden kann. Mit der hier kurz beschriebenen Anlage können Massenbelegungen von $3 \cdot 10^{-2}$ γ/cm^2 noch gut nachgewiesen werden.

III. MESSUNG DER PACKUNGSDICHTE VON DÜNNEN GOLDSCHICHTEN

III.1. Meßverfahren und Meßanordnung

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von dünnen Schichten zeigen, daß im allgemeinen das Aufdampfmaterial die Unterlage nicht, wie in Abb. 2a angedeutet, als gleichmäßig dicke Schicht bedeckt, sondern zunächst in Form von mehr oder weniger großen Aggregaten inselförmig auf der Unterlage haftet (Abb. 2b). Hinzu kommt, daß häufig die Unterlagefläche nicht ideal eben ist, sondern ein mehr oder weniger rauhes Profil aufweist (Abb. 2c). Deshalb weisen auch dickere Schichten, bedingt durch Unterschiede in der Kristallitgröße oder im Grade der Bedeckung der zur Verfügung stehenden Unterlagefläche, sehr verschiedenartige Materialverteilungen auf (Abb. 2d).

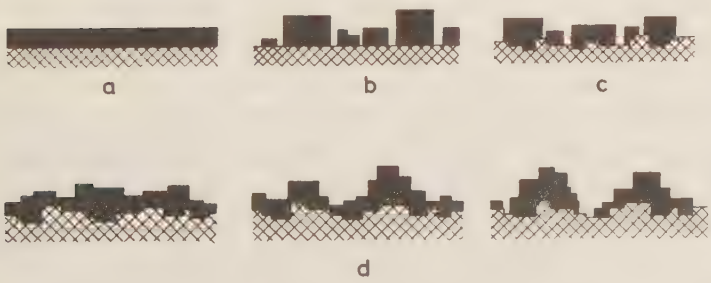


Abb. 2: Schematische Darstellung verschiedenartiger Ausbildungsmöglichkeiten von dünnen Schichten gleicher Massendicke

Die Beispiele in Abb. 2d zeigen, daß bei gleicher Massenbelegung der Unterlage sehr unterschiedlich gepackte Schich-

ten vorliegen können, die dann möglicherweise mit dem Vielstrahlinterferenzmikroskop als verschieden dicke Schichten gemessen werden. Zur Bestimmung der Zahl der auf der Unterlage kondensierten Atome benötigt man, um die Packungsdichte zu erfassen, neben der optischen Schichtdickenmessung ein zusätzliches Dickenmeßverfahren, das mit dieser kombiniert werden kann.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Absorption von Röntgenstrahlung in der dünnen Schicht zu messen und hieraus auf die Packungsdichte zu schließen. Beim Durchgang einer monochromatischen Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ durch ein Material, dessen Massenschwächungskoeffizient für die gewählte Wellenlänge μ^* beträgt, wird die Intensität gemäß der Beziehung

$$I = I_o \, e^{-\mu^* \cdot \bar{\varrho} \cdot d} \qquad (7)$$

geschwächt. Hierin bedeuten I_o die Intensität der einfallenden, I die Intensität der durchgelassenen Strahlung, $\bar{\varrho}$ ist die effektive Dichte der dünnen Schicht und d die Schichtdicke. Aus Gleichung (7) folgt weiter

$$\bar{\varrho} = \frac{1}{\mu^* \cdot d} \ln \frac{I_o}{I} \qquad (8)$$

Die Dicke d wird optisch gemessen, μ^* einem Tabellenwerk, z.B. den "INTERNATIONAL TABLES OF X-RAY CRYSTALLOGRAPHY" (25) entnommen. Zur Intensitätsmessung wird eine Versuchsanordnung verwendet, die sich bei der Messung von Massenschwächungskoeffizienten schon früher bewährt hat (BAYH und KOCH (26)). Diese besteht aus einem kommerziellen PHILIPS-Diffraktometer, einem PHILIPS-Szintillationszähler verbunden mit einem SIEMENS-Meßschrank mit Impulszähler oder Schreiber. Die Meßanordnung ist in der folgenden Abbildung 3 skizziert.

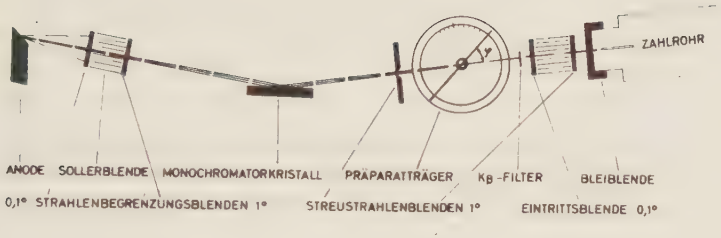


Abb. 3: Versuchsanordnung zur Intensitätsmessung an dünnen Schichten

Die aus dem Strichfokus einer Feinstrukturröhre kommende Röntgenstrahlung wird nach dem Durchlaufen einer Sollerblende und zweier Strahlenbegrenzungsblenden mit Hilfe eines quaderförmig geschliffenen Einkristallplättchens aus Quarz monochromatisiert, welches anstelle des Objektes in das Zählrohrgoniometer eingesetzt ist. Dieses Mineral eignet sich hinsichtlich Linienschärfe und Unempfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen zur Monochromatisierung besonders gut. Zur Unterdrückung der am Monochromator und an anderen Goniometerteilen gestreuten Röntgenstrahlung befindet sich zwischen Probe und Monochromator eine Streustrahlenblende, die so eingestellt wird, daß das reflektierte Strahlenbündel die Blende gerade noch ungehindert passieren kann. Der Blendenhalter ist zusammen mit der Präparathalterung am Zählrohrarm befestigt. Da der Röntgenstrahl im Präparat gestreut wird, ist vor dem Szintillationszähler eine weitere Streustrahlenblende aus Blei angeordnet. Ohne diese Blende würden systematisch zu niedrige Werte für I_o/I gemessen.

Als Präparatträger dient ein dünnes Stahlplättchen, in das ein rechteckiges Fenster eingefräst ist (Abb. 4). Die Länge dieser Fenster ist so bemessen, daß zwischen Schichtebene und Strahlenrichtung alle Winkel zwischen 90° und $1{,}5^\circ$ ein-

gestellt werden können, ohne daß die Strahlung durch den Präparatträger behindert wird. Bei sehr dünnen Schichten kann dadurch der effektive Weg des Röntgenstrahls durch die Probe gemäß der Beziehung

$$d_{eff} = d / \sin \varphi$$

um mehr als das 30-fache vergrößert und so eine wirkungsvolle Absorption erreicht werden.

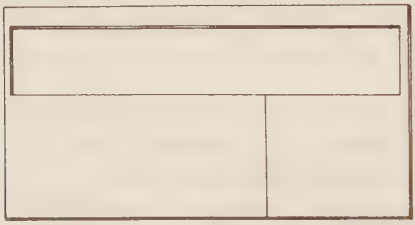


Abb. 4: Präparatträger für Intensitätsmessungen (Originalgröße, Dicke: 1 mm)

Der Präparatträger wird in eine mit Winkelskala versehene Scheibe drehbar eingespannt. Die Winkeleinstellgenauigkeit beträgt $\pm$ 0,1°.

Bei der Messung von I_o bzw. I wird der durch Bragg'sche Reflexion am Quarzmonochromatorkristall erzeugte $10\bar{1}1$-Peak jeweils mehrere Male durch direkte Impulszählung oder über einen Kompensator graphisch registriert. Beide Verfahren wurden im Laufe der Untersuchungen angewendet.

Die Impulszählung ist der graphischen Methode schon deshalb überlegen, weil hier das zeitraubende Planimetrieren entfällt. Hinzu kommt noch, daß die Impulszählung eine größere Meßgenauigkeit zuläßt als das mit einer Mittelwertmessung verknüpfte graphische Verfahren, denn die Zahl der bei gleichen Versuchsbedingungen aus einer Röntgenröhre emittierten

Quanten unterliegt statistischen Schwankungen aus denen bei direkter Impulszählung ein mittlerer Fehler von $\pm\sqrt{N}$ resultiert (N ist die mittlere Impulszahl). Der mittlere Fehler bei der Mittelwertmessung beträgt dagegen nach PARRISH (27) $\pm\sqrt{2NRC}$ (RC = Zeitkonstante). Beim Planimetrieren müssen noch zusätzliche Fehler in Kauf genommen werden. Leider stand für die Untersuchungen ein Meßschrank für direkte Impulszählung nur zeitweise zur Verfügung, sodaß ein Teil der Messungen durch Mittelwertmessung durchgeführt werden mußte.

Da die Meßgenauigkeit mit wachsender Impulszahl zunimmt, ist es zweckmäßig, mit möglichst großen Impulsraten zu arbeiten. Dem stehen aber die endlichen Auflösungszeiten der Zählrohre und elektronischen Meßeinrichtungen entgegen. Beim Geiger-Müller-Zählrohr treten schon bei Impulsraten von einigen hundert Impulsen pro Sekunde merkliche Zählverluste ein. Demgegenüber ist der Szintillationszähler für Intensitätsmessungen sehr viel besser geeignet. Beim ihm liegt die Auflösungszeit bei 0,2 µsec, sodaß sehr große Impulsraten ohne Zählverluste gemessen werden können. Dabei müssen allerdings noch die endlichen Auflösungszeiten der elektronischen Geräte, vor allem die des Zählers und des Diskriminators berücksichtigt werden, weil diese größer als die des Szintillationszählers sind. Immerhin können so 10000 bis 30000 Impulse pro Sekunde praktisch fehlerfrei gemessen werden.

Für die Meßgenauigkeit ist es außerdem vorteilhaft, daß beim Szintillationszähler die Impulsamplituden von der Energie der Röntgenquanten abhängen. Es besteht deshalb die Möglichkeit, störende Strahlung durch Impulshöhendiskriminierung zu eliminieren. Aus diesen Gründen werden alle Untersuchungen mit dem Szintillationszähler durchgeführt.

Die Schichtdicke d wird mit Hilfe eines kommerziellen Interferenzmikroskops "Multimi 30000D" der schwedischen Firma C.E.JOHANSSON gemessen. Zu diesem Zweck werden die Inter-

ferenzbilder fotographiert und die Linienabstände und -verschiebungen mit einem Meßmikroskop der Firma ZEISS bestimmt. Die Ablesegenauigkeit beträgt ± 0,001 mm.

III.2. Herstellung und Präparation der Schichten

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Packungsdichte und Schichtdicke mit Hife des eben beschriebenen Verfahrens mußten Goldfilme in einer Größe von etwa 20 x 15 mm^2 hergestellt und auf den in Abb. 4 beschriebenen Präparatträger gebracht werden. Als Unterlagematerialien für die Aufdampffilme dienten Kollodiumfolien und NaCl-Spaltstücke. Diese beiden Materialien unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit recht erheblich. Während Kollodiumfolien durch strukturarme, glatte Oberflächen ausgezeichnet sind, weisen NaCl-Spaltflächen mit ihren Spaltstufen, Fehlstellen und Kleinwinkelkorngrenzen eine von Fläche zu Fläche deutlich verschiedene Oberflächenstruktur auf, die außerdem noch durch Adsorptionsvorgänge beeinflußt sein kann.
Durch Vergleich der mit den beiden Unterlagematerialien erhaltenen Ergebnisse kann der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Packungsdichte nachgewiesen werden. Dies setzt allerdings vor-aus, daß die Versuchsbedingungen bei allen Meßreihen möglichst konstant gehalten werden. Sämtliche Bedampfungsvorgänge wurden deshalb bei $8 \cdot 10^{-5}$ Torr, bei konstanter Aufdampfrate von 2,5 Å/sec und bei Zimmertemperatur durchgeführt. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Aufdampfmaterials über die Oberfläche zu gewährleisten, wurde bei allen Versuchen rotierend bedampft. Die aufgedampften Schichten waren zwischen 50 und 1200 Å dick.
Die als Unterlage für die Goldfilme dienenden Kollodiumfolien wurden mit Hilfe eines in der elektronenmikroskopi-

schen Präparationstechnik häufig verwendeten Verfahrens (REIMER (28)) unmittelbar über das Fenster des Präparatträgers gespannt und anschließend bedampft. Die Foliendicke war so gewählt, daß keine störende Absorption von Röntgenstrahlung in der Folie nachgewiesen werden konnte. Die Messung der Schichtdicke erfolgte gesondert auf einem mit einer Kollodiumschicht überzogenen Glasplättchen, das zur Erzeugung einer Stufe teilweise durch ein zweites Glasplättchen abgedeckt und so unmittelbar neben dem Präparatträger befestigt und mitbedampft wurde. Anschließend wurde das Schichtdickenpräparat mit einer ungefähr 600 Å dicken Silberschicht belegt. Ein kleiner Teil des Goldfilms wurde für elektronenmikroskopische Untersuchungszwecke auf Objektträger präpariert.

Die für die Bedampfung vorgesehenen NaCl-Kristalle wurden an Luft gespalten und anschließend mit Gold bedampft. Ein Teil der Goldfilme wurde außerdem noch durch eine dünne Kohleaufdampfschicht verstärkt. Dadurch sollte einmal bei Schichtdicken < 150 Å das Zerfallen der Goldfilme bei der weiteren Präparation, zum anderen eine nachträgliche Umwandlung der Goldschichten unter dem Einfluß der Temperatur, Luftfeuchtigkeit usw. verhindert werden, die u. a. von BACHMANN und HILBRAND (29) nachgewiesen werden konnte.

Die so erzeugten Goldschichten wurden in destilliertem Wasser von der Kristalloberfläche abflotiert und anschließend auf einer über das Fenster des Präparatträgers gespannten Kollodiumfolie aufgefangen. Für die Messung der Schichtdicke wurde zuvor ein Teil der Goldschicht abgetrennt, auf einem Glasobjektträger aufgefangen und mit einer etwa 600 Å dicken Silberschicht belegt. Weitere Teile des Goldfilms wurden auf elektronenmikroskopische Objektträger präpariert.

III.3. Meßergebnisse

Die mit Goldschichten belegten Präparatträger wurden in den Strahlengang des Zählrohrgoniometers gebracht und die Absorption von Cr-K_α-Strahlung (λ = 2,2909 Å) unter verschiedenen Einfallswinkeln zur Oberfläche gemessen, wobei der $10\bar{1}1$-Reflex des als Monochromator dienenden Quarzkristalls jeweils mindestens achtmal durchfahren wurde. Dabei wurden entweder die dem Reflex entsprechenden Impulse direkt gezählt, oder die mit dem Mittelwertmesser und Schreiber aufgezeichneten Peaks mehrmals planimetriert. Die so gefundenen $\ln I_o/I$-Werte sind, wie die Beispiele in Abb. 5 zeigen, gemäß der Beziehung

$$\frac{d_{eff}}{d} = \frac{1}{\sin\varphi} \qquad (9)$$

gegen die d_{eff}/d - Werte aufgetragen.

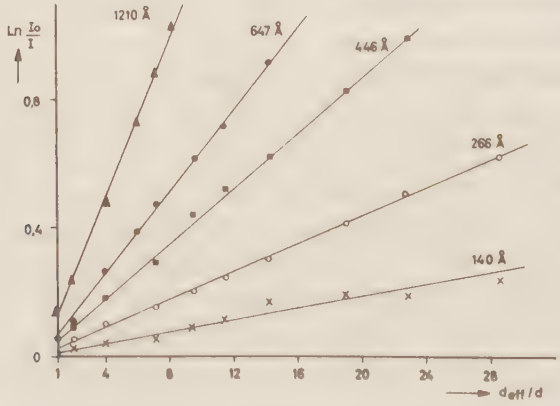


Abb. 5: Verlauf der $\ln I_o/I$-Werte von einigen Goldschichten unterschiedlicher Dicke in Abhängigkeit von d_{eff}/d (die optische Dicke d jeder Schicht ist im Diagramm angegeben)

Ersichtlich liegen die Meßwerte annähernd auf Geraden, wie dies nach Gl.(8) auch zu erwarten ist. Zur Bestimmung der Packungsdichte $\bar{\varrho}$ werden nun die einem beliebigen Punkte auf der Geraden zugehörigen $\ln I_o/I$- und d_{eff}-Werte in die Gl.(8) eingesetzt und $\bar{\varrho}$ berechnet.

In Abb. 6 sind die so berechneten Packungsdichtewerte gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die Werte für die Kollodiumreihe sind dabei als offene Kreise, die für die NaCl-Reihe ohne bzw. mit nachträglicher Kohlebedampfung durch ausgefüllte Kreise bzw. Dreiecke gekennzeichnet. Der mittlere Fehler ist für einige Meßpunkte der Kollodiumreihe durch Balken verschiedener Länge angegeben. Die Dichte des kompakten Goldes (ϱ = 19,3 g/cm^3) ist durch eine unterbrochene horizontale Gerade angedeutet.

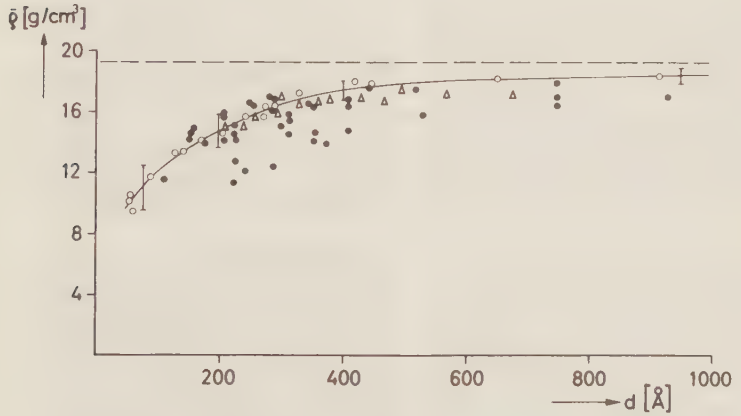


Abb. 6: Die Packungsdichte von Goldaufdampfschichten auf Kollodium und NaCl-Spaltflächen in Abhängigkeit von der Schichtdicke (○ Kollodiumreihe, ● NaCl-Reihe ohne Kohlebedampfung und △ NaCl-Reihe mit nachträglicher Kohlebedampfung)

Aus Abb. 6 wird deutlich, daß sich die Ergebnisse für die verschiedenen Meßreihen merklich unterscheiden. Bei der

Kollodiumreihe liegen die Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einer stetigen Kurve, was auf eine gesetzmäßige Abhängigkeit zwischen Packungsdichte und Schichtdicke schließen läßt. Wie auch die relativen Dichten in Tab. 1 zeigen, nimmt dabei die Packungsdichte bis zu einer Dicke von 400 Å sehr rasch zu, darüber nähert sie sich langsam der Dichte des kompakten Materials an.

50 Å	100 Å	200 Å	300 Å	400 Å	600 Å	950 Å	1200 Å
51%	63%	77%	85%	91%	94%	96%	98%

Tab. 1: Verhältnis der gemessenen Packungsdichtewerte zur Dichte des kompakten Goldes in Prozenten (ϱ = 19,3 g/cm^3 ≙ 100%) bei verschiedenen Schichtdicken

Auch die Packungsdichtewerte der nachträglich mit Kohle bedampften Goldschichten auf NaCl-Flächen zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie bei der Kollodiumreihe, wobei allerdings die Meßwerte systematisch etwas tiefer liegen.

Dagegen streuen bei den nicht mit Kohle bedampften Goldschichten die Meßwerte vor allem bei dünneren Schichten sehr stark und liegen zumeist unter den für die beiden anderen Meßreihen erhaltenen Werten.

Es liegt nahe, das unterschiedliche Verhalten der Goldschichten hinsichtlich der Packungsdichte auf eine unterschiedliche Strukturierung dieser Schichten zurückzuführen. Um diese Vermutung zu stützen, wurde ein Teil der hergestellten Schichten mit Hilfe eines SIEMENS-Elektronenmikroskops "Elmiskop 101" untersucht. In Abb. 7 ist eine Folge von auf Kollodium gedampften Schichten unterschiedlicher Dicke gezeigt. Alle Schichten weisen eine verhältnismäßig feinkörnige und regelmäßige Strukturierung auf und sind bei kleineren Schichtdicken bis etwa 250 Å von zahlreichen Kanälen und Rissen durchzogen. Mit wachsender Schichtdicke werden die Kristallite zunehmend grobkörniger.

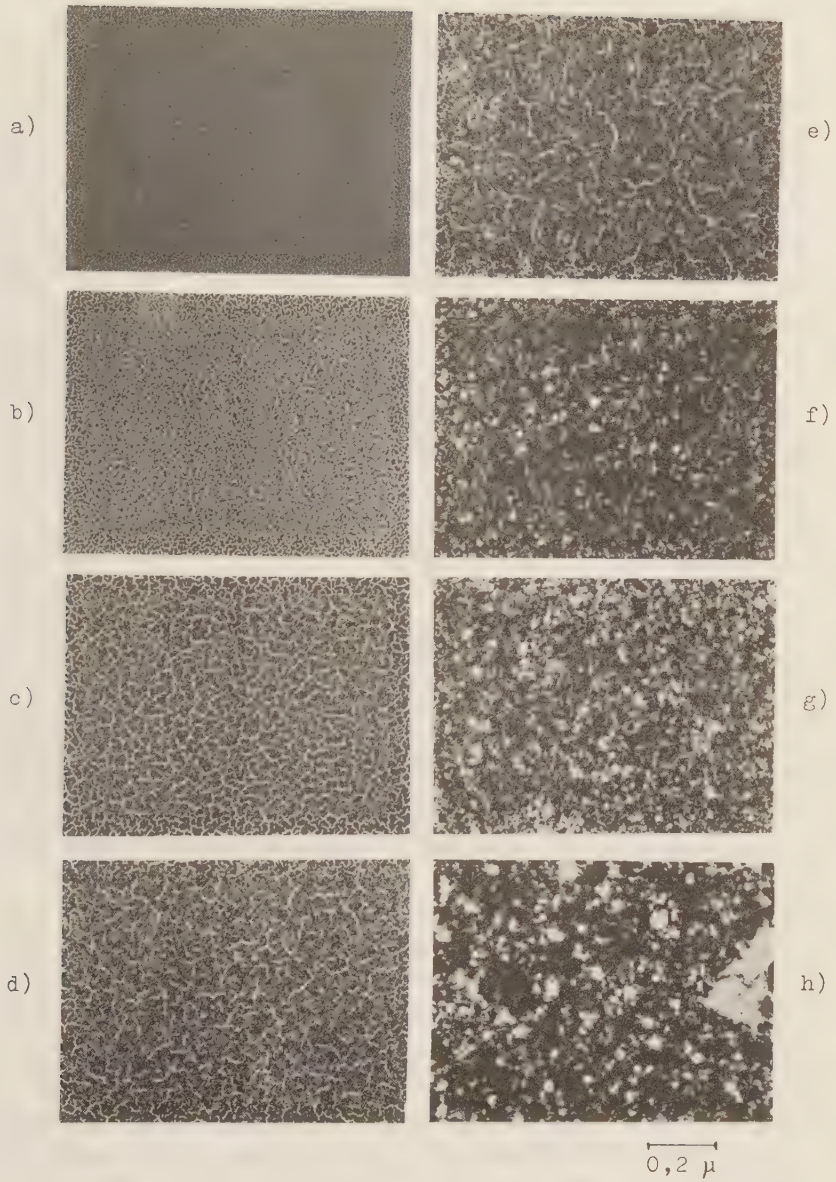
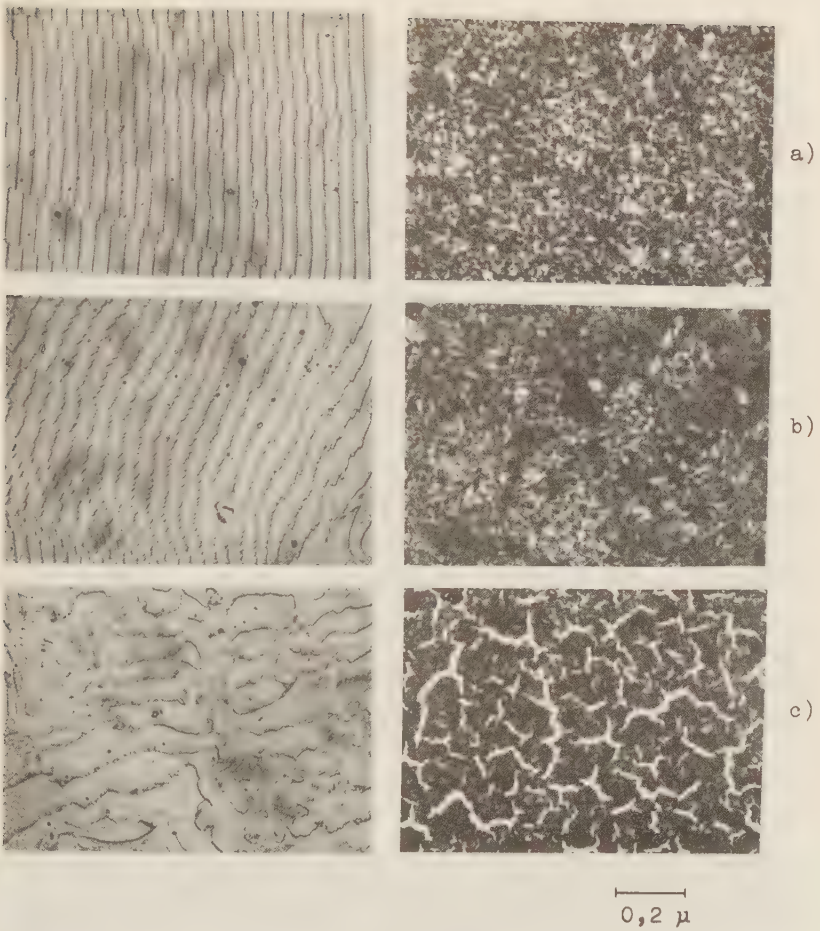


Abb. 7: Reihe verschieden dicker Goldschichten auf Kollodium
von a)= 45 Å, b)= 70 Å, c)= 100 Å, d)= 150 Å
e)= 250 Å, f)= 350 Å, g)= 500 Å und h)= 1000 Å Dicke

Bei allen untersuchten Schichten zeigt das Elektronenbeugungsbild ausschließlich DEBYE-SCHERRER-Ringe, was auf eine völlig unorientierte Anordnung der Kristallite schließen läßt.

Die starken Schwankungen der Packungsdichten von nicht mit Kohle bedampften Goldschichten auf NaCl sind auf die unterschiedliche Beschaffenheit (Verteilung der Spaltstufen, Kleinwinkelkorngrenzen usw.) der Kristallunterlage zurückzuführen. Um dies zu beweisen, wurden bei einigen Versuchsreihen jeweils zwei Kristalle an Luft gespalten, die vier frischen Spaltflächen gleichzeitig mit Gold bedampft und die Goldschichten unter gleichen Bedingungen präpariert. Die Ergebnisse zeigen, daß sich auf den zusammenpassenden Spaltflächen Schichten ausbilden, die im elektronenmikroskopischen Bild und in den Dichtewerten innerhalb der Meßgenauigkeit stets übereinstimmen, während sich die Schichten auf nicht zusammengehörigen Flächen hinsichtlich Struktur und Packungsdichte oft erheblich unterscheiden.

In weiteren Versuchen wurde das Oberflächenrelief mehrerer NaCl-Kristallflächen mit dem Vielstrahlinterferenzmikroskop untersucht und zur Struktur bzw. Packungsdichte der auf diesen Flächen kondensierten Goldschichten in Beziehung gesetzt. Dabei ergibt sich, daß die Packungsdichte umso kleiner ist, je unregelmäßiger das Relief der Unterlage verläuft. Wird z.B., wie die folgende Abb. 8 zeigt, das Oberflächenrelief von NaCl-Spaltflächen durch Anlösen mit Wasserdampf verändert, so weisen die Goldschichten auf frisch gespaltenen, leicht bzw. stark angelösten Flächen bei sonst gleichen Versuchsbedingungen erhebliche Unterschiede im strukturellen Aufbau und in den Packungsdichten auf. Auch hier entspricht der rauheren Unterlage jeweils die kleinere Packungsdichte.



Interferenzaufnahmen der Kristalloberflächen

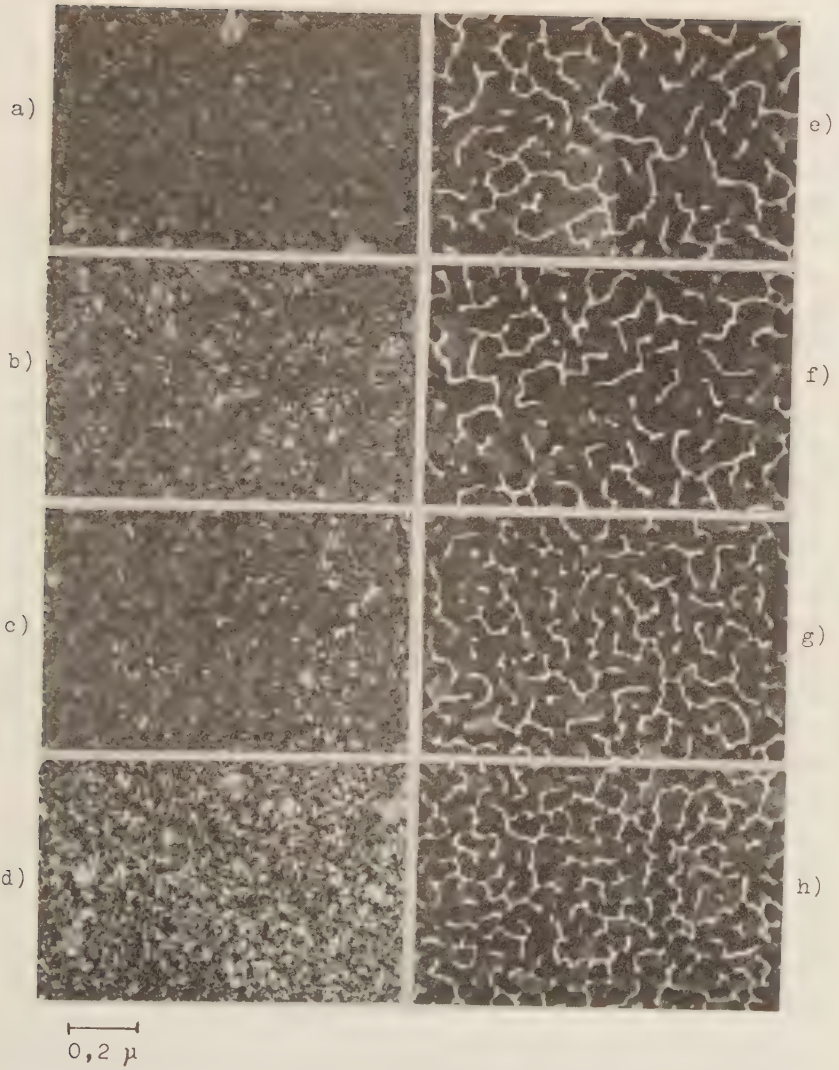
Elektronenmikr. Aufnahmen der Schichten (56 000-fach vergr.)

a) 341 Å dicke Goldschicht ($\bar{\varrho}$ =16,2 g/cm^3) auf frischer Fl.
b) 352 Å dicke Schicht ($\bar{\varrho}$ = 15,8 g/cm^3) auf leicht angel. Fl.
c) 371 Å dicke Schicht ($\bar{\varrho}$ = 13,7 g/cm^3) auf stark angel. Fl.

Abb. 8: Einfluß des Unterlagereliefs auf den Schi..tfeinbau

In Abb. 9 auf Seite 23 sind Goldfilme gezeigt, die auf NaCl-Spaltflächen aufgedampft wurden. Um den Einfluß der Kohlebedampfung nachweisen zu können, wurden bei dieser Versuchsserie jeweils zwei in einem Spaltvorgang erzeugte und daher zusammenpassende Spaltflächen gleichzeitig mit Gold, die in der linken Reihe angeordneten Filme außerdem noch mit Kohle bedampft. Unter den Abbildungen sind in einer Tabelle die für diese Schichten bestimmten optischen Dicken und Packungdichten angegeben. Ersichtlich sind die ohne Kohle präparierten Schichten nicht nur von einem System von Rissen und Kanälen durchzogen, sondern erweisen sich auch als wesentlich grobkörniger als die nachträglich mit Kohle bedampften Schichten. Dies läßt in Einklang mit BACHMANN und HILBRAND (29) darauf schließen, daß bei den ohne Kohle präparierten Schichten die Filmstruktur nach der Bedampfung durch Koaleszenz, Diffusionsvorgänge und Umkristallisation umgewandelt werden, während bei einer nachträglichen Bedampfung der Goldschichten mit Kohle diese Vorgänge weitgehend unterdrückt werden. Aus den angegebenen Dichtewerten folgt sofort, daß jeweils der grobkörnigeren Struktur die kleinere Packungsdichte entspricht.

Ein Vergleich der Strukturen in der linken Reihe von Abb. 9 mit der Struktur von Abb. 7f zeigt weiter, daß die auf NaCl-Spaltflächen kondensierten Schichten grobkörniger sind, als die auf Kollodium gedampften Schichten. Dies erklärt, warum bei gleicher Schichtdicke die Packungsdichte der auf Kollodium kondensierten Schichten größer ist als die der auf NaCl gedampften Schichten.



	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)
Schichtdicke[Å]	328	344	346	351	345	351	365	357
Dichte $\bar{\varrho}$ [g/cm^3]	16,2	16,0	15,8	16,0	14,4	14,0	13,8	13,3

Abb. 9: Einfluß der Kohlebedampfung auf die Struktur der Goldschichten. In der linken Spalte sind die mit Kohle bedampften, jeweils rechts daneben die nicht mit Kohle bedampften Schichten angeordnet.

III.4. Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen zeigen, daß das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Packungsdichte dünner Goldschichten anwendbar ist, wenn diese eine Dicke von mehr als 100 Å aufweisen, und daß sich damit Unterschiede in der Struktur nachweisen lassen. Vor allem in der als Koaleszenzstadium bezeichneten Wachstumsphase, in der teils inselförmige Keime, teils auch schon zusammenhängende Kristallaggregate vorliegen, machen sich geringe Strukturveränderungen schon empfindlich in der Packungsdichte bemerkbar. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Materialverteilung in der Schicht immer homogener und die Packungsdichte nähert sich mehr und mehr dem Wert für das kompakte Material an.

Die an Goldschichten auf Kollodium und NaCl-Spaltflächen durchgeführten Messungen lassen erkennen, daß die Schichtstruktur vor allem durch das Relief der Unterlage, die Größe der entstehenden Kristallite, sowie durch nachträgliche Veränderungen in der dünnen Schicht bestimmt wird. So wurden auf glatten Kollodiumunterlagen deutlich höhere Packungsdichten gemessen als auf den mit einem mehr oder weniger ausgeprägten Relief versehenen NaCl-Spaltflächen. Hier ist nicht nur die Packungsdichte umso kleiner, sondern auch zugleich die Stabilität der kondensierten Schicht gegenüber mechanischer Beanspruchung umso geringer, je gröber das Oberflächenrelief der Unterlage ist. Deshalb beeinflußt das Oberflächenrelief auch die Entstehung von Rissen.

Besonders bemerkenswert ist, daß mit Hilfe des hier beschriebenen Verfahrens auf zusammenpassenden Spaltflächen, die naturgemäß dasselbe Oberflächenrelief aufweisen, stets gleiche Packungsdichten gemessen werden konnten. Dies läßt erwarten, daß das Verfahren auch dazu verwendet werden kann, um Veränderungen an einer der beiden zusammengehörigen Spaltflächen, die sich in einer Änderung der Schichtstruktur

äußern, nachzuweisen, wobei jeweils die unbeeinflußte Kristallhälfte als Vergleichsnormal dient. So wurde im Rahmen dieser Untersuchungen versucht, auf diese Weise den Einfluß von Gitterbaufehlern auf die Schichtstruktur nachzuweisen. Nach INUZUKA und UEDA (30) und STIRLAND (31) kann nämlich durch die Bestrahlung von Alkalihalogeniden mit Röntgen- oder Elektronenstrahlung die Zahl der Goldkeime auf der Unterlage deutlich erhöht werden, was die Autoren auf die Erzeugung von zusätzlichen Gitterbaufehlern zurückführen. Eigene Messungen an mit harter Röntgenstrahlung beschossenen Kristallen ließen bis jetzt jedoch keine Unterschiede in den Strukturen von Goldschichten auf Vergleichskristallen erkennen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bei dem bisher angewendeten Verfahren die in der Oberflächenschicht erzeugten Fehlstellen beim Aufdampfen der Goldschicht bereits weitgehend ausgeheilt waren.

Wie sehr die auf eine Unterlage aufgedampfte Goldschicht nachträglich verändert werden kann, zeigen die ebenfalls mit zusammenpassenden Spaltflächenpaaren durchgeführten Versuche, bei denen die Schicht auf jeweils einer der beiden Flächen unmittelbar nach dem Aufdampfen des Goldes noch mit Kohle bedampft wurde. Nach BACHMANN und HILBRAND (29) kann auf diese Weise die ursprüngliche Struktur der Schicht weitgehend fixiert werden. Die in der rechten Bildreihe in Abb. 9 zu erkennenden starken Veränderungen in der Schichtstruktur lassen darauf schließen, daß spätestens nach dem Belüften der Aufdampfanlage das Schichtmaterial infolge Koaleszenz oder Oberflächendiffusion weitgehend umgelagert wird.

Diese Vorgänge hängen in besonderem Maße von der Art und der Beschaffenheit der Unterlagefläche ab. Aus Untersuchungen von BETHGE (32), BASSETT (33), STIRLAND (34), STIRLAND und CAMPBELL (35) mit Hilfe des Golddekorationsverfahrens ist bekannt, daß sich Goldatome bevorzugt an Fehlstellen

auf der Oberfläche anlagern und daß Diffusionsvorgänge vor allem entlang von linearen Oberflächenelementen (Spaltstufen usw.) beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigen nun, daß trotz fehlender Kohlebedampfung auf den glatten Kolodiumoberflächen Koaleszenz und Oberflächendiffusion in weit geringerem Maße beobachtet werden können als auf den NaCl-Spaltflächen.

IV. KONDENSATIONSKOEFFIZIENTEN VON GOLD AUF VERSCHIEDENEN ALKALIHALOGENIDEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER UNTERLAGE-TEMPERATUR

Für die Untersuchungen wurden hochreine NaCl-, KCl- und RbBr-Einkristalle verwendet [1]. Diese wurden an Luft gespalten, in den Kristallhalterungen im Rezipient befestigt und dort auf Temperaturen zwischen 20 und 400°C aufgeheizt. Die Temperaturen wurden durch seitlich in die Kristalle eingeführte NiCr-Ni-Thermoelemente auf ± 3°C genau gemessen. Die Bedampfung mit Gold erfolgte bei $6 - 8 \cdot 10^{-5}$ Torr, die Aufdampfrate betrug bei allen Versuchen $N\downarrow = 2 \cdot 10^{15} cm^{-2} s^{-1}$ ($N\downarrow$ = Zahl der auf die Unterlagefläche pro cm^2 und Sekunde auftreffenden Goldatome). Die bei jedem Aufdampfprozeß mit dem Schwingquarz gemessene Frequenzverschiebung Δf betrug zwischen 3000 und 6000 Hz. Alle Schichten wurden sofort nach der Kondensation mit einer etwa 50 Å dicken Kohleschicht bedampft, um eine nachträgliche Umwandlung der Schicht durch Koaleszenz und Oberflächendiffusion zu verhindern (siehe Kap. III). Bei der Messung der Schichtdicke mußte die Dicke des Kohlefilms berücksichtigt werden. Das geschah in der Weise, daß in einigen Blindversuchen jeweils eine von zwei zusammen hergestellten Goldschichten mit der bei allen Versuchen konstanten Kohlemenge bedampft wurde. Dann wurde auf beiden Schichten optisch die Dicke bestimmt und der durch die Kohlebedampfung bedingte Differenzbetrag berechnet. Dieser wurde dann bei allen Versuchen von den gemessenen Schichtdicken abgezogen.

Für jede Kristallart wurden 30 bis 40 Messungen durchgeführt. Die Schichtdicken betrugen, ohne Kohlefilm 150 bis 550 Å. In Abb. 10 sind für alle im Temperaturbereich zwischen 20 und 250°C untersuchten Schichten die mittleren Schichtdicken gegen die Frequenzverschiebung aufgetragen. Ersichtlich ist

---

[1] Das Material wurde von der Firma KORTH, Kiel bezogen.

im ganzen untersuchten Bereich die Schichtdicke der Frequenzverschiebung proportional.

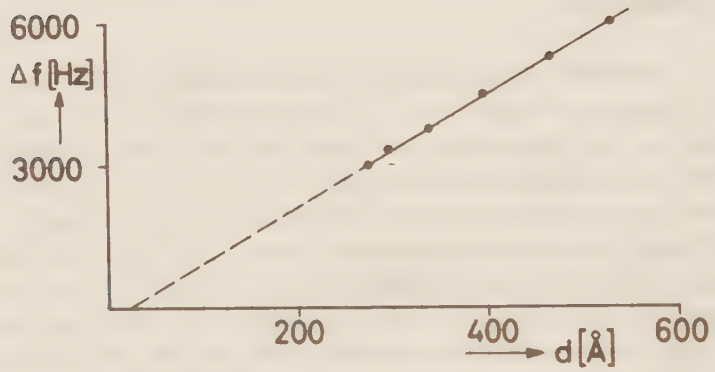


Abb. 10: Die mittleren Schichtdicken in Abhängigkeit von der Frequenzverschiebung

IV.1. Messung von Kondensationskoeffizienten

Zur Bestimmung des Kondensationskoeffizienten ist nach Gl. (6) die Messung der insgesamt auf die Unterlage treffenden Goldatome $N\downarrow$ und der auf dieser haften bleibenden Atome N_{ad} erforderlich. Bei dem hier angewandten und in der Einleitung bereits kurz beschriebenen Verfahren wird $N\downarrow$ mit Hilfe einer Schwingquarzanordnung bestimmt, während N_{ad} aus der mit dem Vielstrahlinterferenzmikroskop gemessenen Dicke und der Dichte der Schicht errechnet wird.

Um eine Vorstellung über die Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten von der Temperatur zu gewinnen, wurde zunächst für jede Schicht die Schichtdicke für eine Frequenzänderung des Schwingquarzes von einem Hz berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in den Abb. 11, 12 und 13 gegen die Tempera-

tur der Unterlage aufgetragen.

Für alle Kristallarten zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf. Zunächst nimmt zwischen 20 und 260°C die pro Hz Frequenzverschiebung gemessene Schichtdicke etwas zu, wobei im Mittel für alle drei Unterlagematerialien dieselben Werte vorliegen. Oberhalb 260°C bei RbBr, 300°C bei NaCl und 350°C bei KCl fallen dann die Kurven mehr oder weniger steil ab, am wenigsten bei RbBr, am stärksten bei KCl. Bei 400°C betragen die Schichtdicken pro Hertz Frequenzverschiebung dann nur noch 1/4 bis 1/3 der Ausgangswerte. Wenn auch in den Abb. 11, 12 und 13 nicht direkt die Kondensationskoeffizienten gegen die Temperatur aufgetragen sind, so scheint doch die Annahme berechtigt zu sein, daß diese Kurven zumindest näherungsweise auch den Temperaturverlauf des Kondensationskoeffizienten wiedergeben.

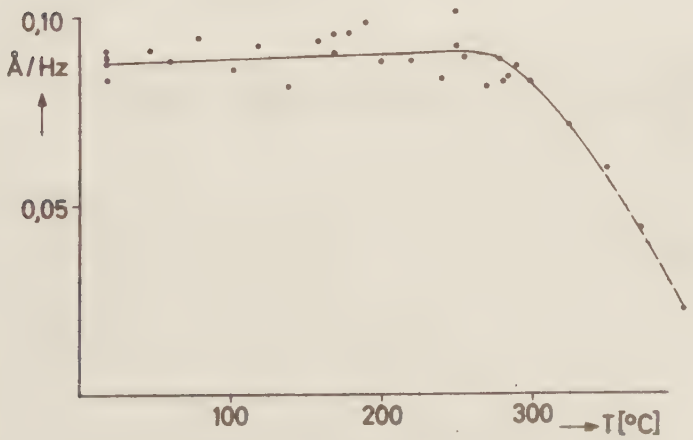


Abb. 11: Die Schichtdicke pro Hz Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von der Unterlagetemperatur für Gold auf RbBr

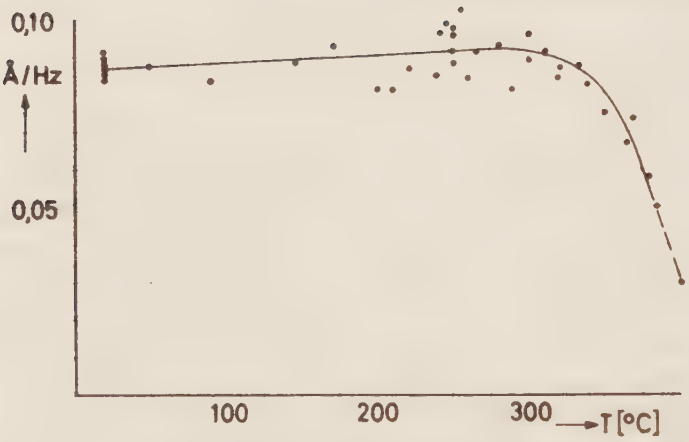


Abb. 12: Die Schichtdicke pro Hz Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von der Unterlagetemperatur für Gold auf NaCl

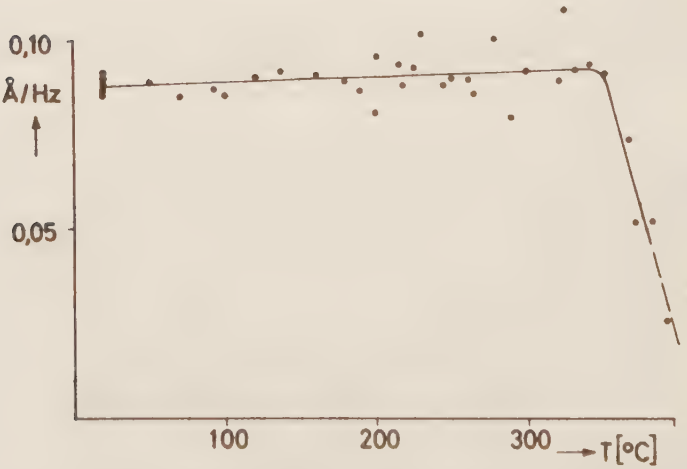


Abb. 13: Die Schichtdicke pro Hz Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von der Unterlagetemperatur für Gold auf KCl

Um die Kondensationskoeffizienten selbst berechnen zu können, mußte nunmehr die Zahl der haften gebliebenen Goldatome aus der optisch gemessenen Dicke und der Dichte errechnet werden. Dabei wurde zunächst probeweise die Dichte des kompakten Goldes (ϱ = 19,3 g/cm^3) verwendet, ein Vorgehen, das nach den Untersuchungen von WAINFAN, SCOTT und PARRATT (19), WOLTER (20) und EDGECUMBE (22) seine Berechtigung haben sollte. Die auf diese Weise erhaltenen Kondensationskoeffizienten sind in Tab.2 angegeben.

Temperatur [°C]	20	100	200	300
Massenbelegung des Quarzes [$10^{-2}\gamma$/cm^2·Hz]		1,463		
Mittlere kondensierte Masse [$10^{-2}\delta$/cm^2·Hz]	1,68	1,72	1,74	1,76
Kondensationskoeffizient	1,15	1,18	1,19	1,20

Tab. 2: Kondensationskoeffizienten von Gold auf den untersuchten Alkalihalogeniden zwischen 20 und 300°C unter Benützung der Dichte des kompakten Goldes

Ersichtlich liegen die Werte alle zwischen 1,15 und 1,20 und erweisen sich damit als zu groß, da der Kondensationskoeffizient maximal den Wert 1 erreichen kann. Es scheint demnach zumindest bei Anwendung des Vielstrahlinterferenzverfahrens zur Schichtdickenmessung nicht gerechtfertigt zu sein, die Dichte des kompakten Materials der Dichte der Schicht gleichzusetzen.

Aus diesem Grunde wurde für die Systeme Gold - NaCl und Gold - KCl die Packungsdichte mit Hilfe des in Kapitel III besprochenen Verfahrens bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei bei allen Messungen Schichtdicken verwendet

wurden, die einer Frequenzänderung um Δf = 4500 Hz äquivalent waren. In Abb. 14 sind die so gefundenen Packungsdichten gegen die Temperatur aufgetragen.

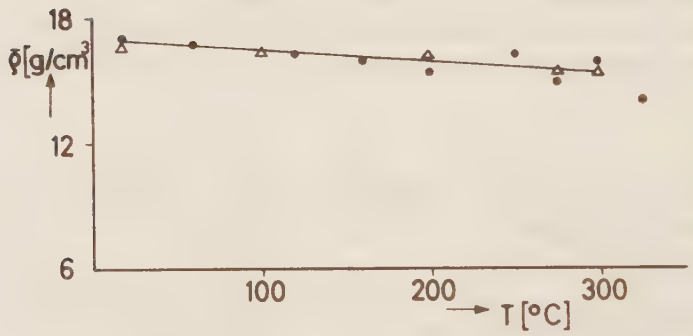


Abb. 14: Packungsdichten von Goldschichten auf NaCl (●) und KCl (Δ) in Abhängigkeit von der Temperatur

Ersichtlich nimmt für beide Systeme die Packungsdichte mit zunehmender Temperatur ab. Oberhalb 300°C waren keine Dichtemessungen mehr möglich, weil hier zwischen den einzelnen Schichtkristalliten keine Verbindung mehr bestand, sodaß die Goldschicht während der Präparation zerfiel. An Schichten auf RbBr-Kristallen konnten keine Dichtemessungen durchgeführt werden, da keine Kristalle in der für die Dichtemessungen benötigten Größe zur Verfügung standen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen aber erkennen, daß sich die Packungsdichtewerte der auf RbBr kondensierten Schichten sicher auch im Rahmen der für die beiden anderen Systeme gefundenen halten.

Aus den Abb. 11, 12, 13 und 14 lassen sich nunmehr für beleibige Temperaturen zwischen 20 und 300°C die pro Hz und cm^2 kondensierten Goldmassen und daraus mit Hilfe

der spezifischen Massenbelegung des Quarzes ($\gamma = -1{,}463 \cdot 10^{-2}$ γ/Hz cm^2) die Kondensationskoeffizienten berechnen (Tab.3).

Temperatur [°C]		20	100	200	300
Kondensierte Masse [$10^{-2}\gamma$/Hz cm^2]	KCl	1,462	1,460	1,457	1,454
	NaCl	1,478	1,452	1,448	1,438
	RbBr	1,488	1,460	1,438	
Kondensations-koeffizient	KCl	1,0	1,0	0,99	0,99
	NaCl	1,02	0,99	0,99	0,98
	RbBr	1,02	1,0	0,98	

Tab. 3: Kondensationskoeffizienten von Gold auf KCl, NaCl und RbBr zwischen 20 und 300°C. Meßgenauigkeit ±0,05

Nach Tab.3 liegen die gefundenen Werte im untersuchten Temperaturbereich innerhalb der Meßgenauigkeit bei Eins.

Für NaCl konnten die Kondensationskoeffizienten von Gold bei Zimmertemperatur auch aus den in Abb.6 angegebenen Packungsdichten (Meßpunkte durch Δ gekennzeichnet) errechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Δ f [Hz]	3000	3300	3750	4500	5250	6000
Dicke [Å]	274	295	338	396	464	527
Dichte [g/cm^3]	16,0	16,2	16,5	16,8	17,0	17,2
Kond.-Koeff.	1,0	0,99	1,02	1,01	1,03	1,03

Tab. 4: Der Kondensationskoeffizient von Gold auf NaCl in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei t = 20°C

Auch hier sind die Kondensationskoeffizienten im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Eins und von der Schichtdicke unabhängig.

IV.2. Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß der Kondensationskoeffizient von Gold auf NaCl, KCl und RbBr über einen großen Temperaturbereich hinweg nahezu konstant und gleich Eins ist, letzteres allerdings nur, wenn bei der Berechnung der Zahl der kondensierten Atome N_{ad} die effektive Packungsdichte der Schicht und nicht die Dichte des kompakten Materials verwendet wird. Nach den Untersuchungen von YANG u.a. (36), BACHMANN und HILBRAND (29), BACHMANN und SHIN (37), MENZEL und KOCH (38), SCHWARZ (39) und anderen ist dieses Ergebnis für die aus versuchstechnischen Gründen gewählte Schichtdicke von 150 bis 550 Å durchaus zu erwarten. Diese Autoren zeigen nämlich, daß die Kondensationskoeffizienten von Silber und Gold auf Alkalihalogenidspaltflächen, Glas- und SiO- Unterlagen zwar zunächst merklich kleiner als Eins sind, dann aber schon bei Schichtdicken von einigen 10 Å den Wert Eins erreichen.

Benützt man dagegen bei der Berechnung von N_{ad} die Dichte des kompakten Materials, so ergeben sich Kondensationskoeffizienten merklich größer als Eins, also völlig unplausible Werte. Dies beweist, daß es, entgegen der Annahme zahlreicher Autoren (20), (21) und (23), nicht immer gerechtfertigt ist, bei derartigen Berechnungen die Dichte des kompakten Materials zu verwenden. Vielmehr muß hierzu die effektive Packungsdichte benützt werden, die z.B. mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren bestimmt werden kann.

Aus den Abb. 11, 12 und 13 geht hervor, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur, die von Kristallart zu Kristallart verschieden ist, die Kondensationskoeffizienten mehr oder weniger stark abnehmen. Diese Grenztemperaturen sind in Tab. 5 angegeben und denjenigen Temperaturen gegenübergestellt, bei denen nach den ellipsometrischen Messungen von BAYH und PFLUG (8) auf den verschiedenen Spaltflächen die

letzten Wasserreste desorbiert werden.

	RbBr	NaCl	KCl
Grenztemp. d. Kond.-Koeff. [°C]	260	300	350
Abdampftemp. d. Wassers [°C]	255	320	360

Tab. 5: Grenztemperaturen des Kondensationskoeffizienten und Abdampftemperaturen des letzten Wassers (nach BAYH und PFLUG)

Ersichtlich stimmen beide Temperaturwerte im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Dies beweist, daß die Kondensation von Goldatomen auf Alkalihalogenidspaltflächen durch die Anwesenheit einer Wasseradsoptionsschicht empfindlich beeinflußt wird. Es gilt nun, den aus Abb. 11, 12 und 13 sich ergebenden Temperaturverlauf der Kondensationskoeffizienten zu deuten.

Nach NEUGEBAUER (5) ist die Zahl der auf einer Unterlage kondensierten Atome

$$N_{ad} = \frac{N\downarrow}{\nu} \exp\left(\frac{Q_{ad}}{kT}\right) \qquad (10)$$

Hierin ist N die Zahl der auf die Oberfläche treffenden Atome, Q_{ad} die Bindungsenergie der Atome an die Unterlage, ν die Schwingungsfrequenz der Adatome ($\sim 10^{14}\ .s^{-1}$), k die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur des Aufdampfgutes. Es kann angenommen werden, daß diese Temperatur bald nach dem Auftreffen der Atome auf die Unterlage mit deren Temperatur übereinstimmt.

Aus Gl. (10) folgt

$$\beta = \frac{N_{ad}}{N\downarrow} = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{Q_{ad}}{kT}\right) \qquad (11)$$

Aus letzterer Gl. (11) geht hervor, daß der Kondensationskoeffizient im wesentlichen von der Temperatur der Unter-

lage und von der Bindungsenergie der Adatome auf der Unterlage abhängt, und zwar nimmt bei konstanter Energie die Zahl der haften bleibenden Atome exponentiell mit der Temperatur ab, bzw. bei konstanter Temperatur exponentiell mit der Energie zu. Die Bindungsenergie ist andererseits von der Beschaffenheit und Reinheit der Unterlage abhängig. Sie dürfte jedenfalls auf einer reinen Unterlage größer sein als auf einer mit einer Adsorptionsschicht bedeckten Oberfläche. Tatsächlich konnte SCHWARZ (39) zeigen, daß der Kondensationskoeffizient von Silber auf SiO bei kleinen Schichtdicken im Hochvakuum wesentlich kleiner ist als im Ultrahochvakuum. Auch erreicht der Kondensationskoeffizient im Ultrahochvakuum früher den Wert Eins als im Hochvakuum. Dies ist ohne Zweifel auf den Einfluß von im Hochvakuum immer vorhandenen grenzflächenaktiven Molekülen - z.B. Wasser oder Pumpenöl - zurückzuführen, die an der Unterlage adsorbiert sind. Weiter dürfte die Bindungsenergie der Adatome auf der arteigenen Unterlage wesentlich größer sein als auf der artfremden Unterlage. Hierfür sprechen u.a. die von den Autoren (35), (36), (37), (38) und (39) berichteten Ergebnisse, denenzufolge der Kondensationskoeffizient von Gold und Silber auf artfremden Unterlagen schon bei dünnen Schichtdicken gegen Eins geht.

Schließlich sollte auch die spezifische freie Oberflächenenergie der Unterlage sich in der Bindungsenergie ausdrücken, denn diese thermodynamische Grenzflächengröße ist, zumindest bei Ionenkristallen, eng mit den Bindungsverhältnissen an der Oberfläche verknüpft.

Diese Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten von T und Q_{ad} läßt nun eine qualitative Deutung der Versuchsergebnisse zu. Aus den Untersuchungen von BAYH und PFLUG geht hervor, daß bei Temperaturen zwischen 20 und 250 bis 360°C die Alkalihalogenidspaltflächen mit einer Wasseradsorptionsschicht bedeckt sind. Daher ist die Bindungsenergie in diesem Bereich verhältnismäßig klein, wegen der großen Dicke der Aufdampf-

schicht der Kondensationskoeffizient aber trotzdem angenähert gleich Eins. Mit wachsender Temperatur sollte nun der Kondensationskoeffizient abnehmen, dem steht aber entgegen, daß mit zunehmender Temperatur mehr und mehr adsorbierte Wassermoleküle verdampfen, so daß Q_{ad} größer wird. Der konstante Verlauf über einen großen Temperaturbereich hinweg kann deshalb so verstanden werden, daß Q_{ad} und T gleichermaßen zunehmen, sodaß der Exponent Q_{ad}/Tk in Gl. (11) konstant bleibt. Erst wenn die letzten Wassermoleküle verdampft sind, erhöht sich Q_{ad} mit wachsender Temperatur nicht mehr wesentlich, d.h. der Kondensationskoeffizient muß nunmehr kleiner werden. Dieses Verhalten wird möglicherweise noch dadurch unterstützt, daß die Schwingungsfrequenz ν mit zunehmender Temperatur ebenfalls größer wird.

Auch die Tatsache, daß gemäß den Abb. 11, 12 und 13 die pro Hz aufgedampften Schichtdicken in weiten Temperaturbereichen nicht nur konstant, sondern für alle drei Unterlagen gleich sind, kann so verstanden werden. Randwinkelmessungen von BAYH (7) an Alkalihalogenidkristallen im Hochvakuum und Ultrahochvakuum zeigen nämlich, daß durch die Adsorption von Wassermolekülen die freie Oberflächenenergie der Alkalihalogenidspaltflächen nicht nur herabgesetzt, sondern auch weitgehend nivelliert wird. Daher dürfte in diesem Temperaturbereich der Einfluß der freien Oberflächenenergie auf Q_{ad} stets derselbe sein. Daß nach dem Abdampfen des letzten Wassers die Energieunterschiede sich doch bemerkbar machen, kann ebenfalls den Abb. 11, 12 und 13 entnommen werden. Wie die Tab. 6 zeigt, ist z.B. bei 375°C die Schichtdicke pro Hertz Frequenzänderung auf derjenigen Spaltfläche mit der größten spezifischen freien Oberflächenenergie am größten, auf der Fläche mit der kleinsten spezifischen freien Oberflächenenergie auch am kleinsten.

	NaCl	KCl	RbBr
Schichtdicke/Frequenzänderung $\left[\frac{\text{Å}}{\text{Hz}}\right]$	0,06	0,055	0,04
Spez. freie Oberflächenenergie $\left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}\right]$	170	152	138

Tab. 6: Schichtdicke pro Hz Frequenzänderung von Gold auf NaCl, KCl und RbBr und die spezifische freie Oberflächenenergien der (100)-Flächen dieser Alkalihalogenide bei 20°C (nach v. ENGELHARDT und HAUSSÜHL (40))

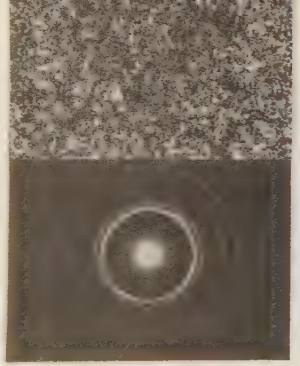
V. ORIENTIERUNGSVERHALTEN VON GOLD AUF NACL-, KCL- UND RBBR- SPALTFLÄCHEN

Nach den Untersuchungen von HARSDORFF und ADAM (41) wird die Orientierung von Goldkristalliten auf Alkalihalogeniden im Hochvakuum von Wasseradsorptionsschichten so beeinflußt, daß bei bestimmten Temperaturen eine Verschlechterung der Kristallitorientierung zu beobachten ist, die auf ein lageweises Abdampfen der Wasseradsorptionsschichten bei diesen Temperaturen zurückgeführt wird. Tatsächlich konnten diese Autoren mit Hilfe eines Massenspektrometers ein lagenweises Abdampfen von Wasser nachweisen und selbst noch bei über 500°C desorbierendes Wasser finden. Demgegenüber konnten GREEN und BAUER (13) zwar auch desorbierendes Wasser, aber kein lageweises Abdampfen beobachten.

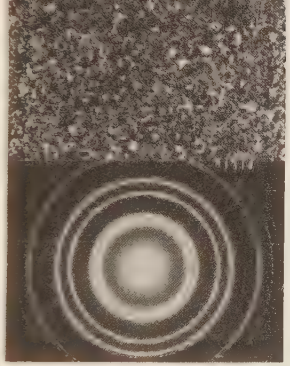
Auf Grund der Untersuchungen von BAYH und PFLUG (8) besteht nunmehr die Möglichkeit, den eventuellen Zusammenhang zwischen Wasseradsorptionsschicht und Orientierungsverhalten von Gold auf Alkalihalogenidspaltflächen durch sukzessive Veränderung der Unterlagetemperatur nachzuweisen.

V.1. Ergebnisse

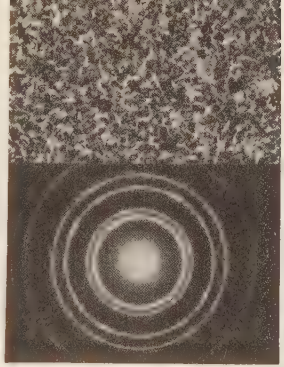
Für die Untersuchung des Orientierungsverhaltens von Gold auf Alkalihalogenidspaltflächen wurden die bereits in Kapitel IV untersuchten Goldschichten auf Objektträger präpariert und mit einem SIEMENS-Elektronenmikroskop "Elmiskop 101" untersucht. Dieses Gerät gestattet es, Hellfeld- und Beugungsaufnahmen vom selben Objektbereich bei einer Standartvergrößerung von 56000 zu machen.



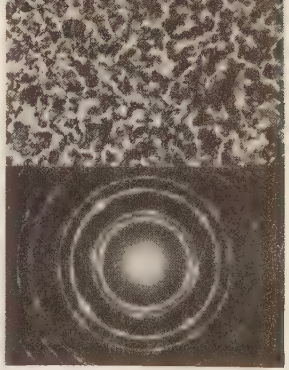
a) t = 20°C



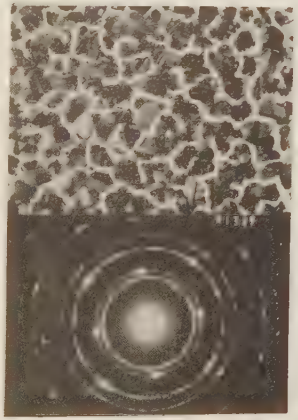
b) t = 50°C



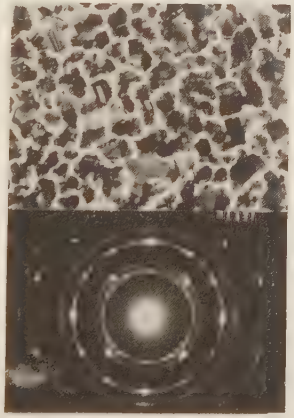
c) t = 90°C



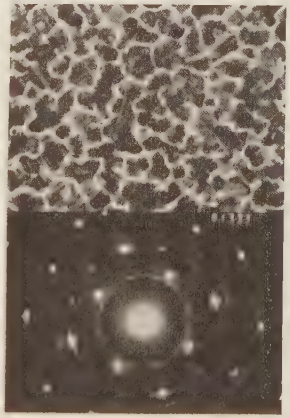
d) t = 120°C



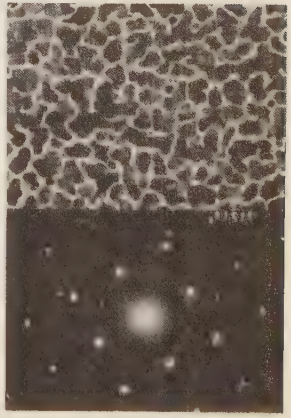
e) t = 150°C



f) t = 180°C

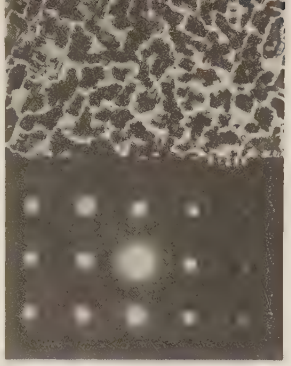


g) t = 200°C

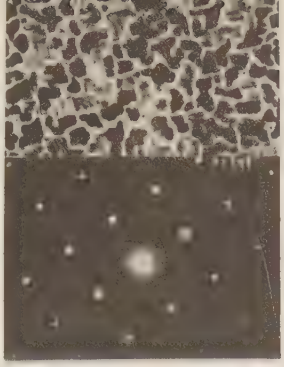


h) t = 230°C

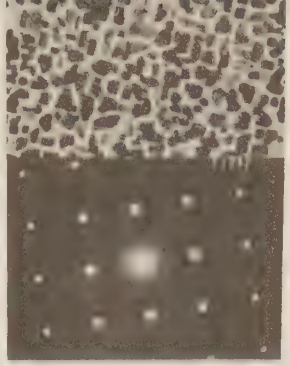
Abb. 15: Schichtstrukturen und zugehörige Beugungsdiagramme von Gold auf KCl in Abhängigkeit von der Temperatur t



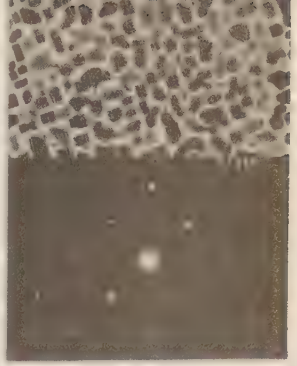
1) t = 260°C



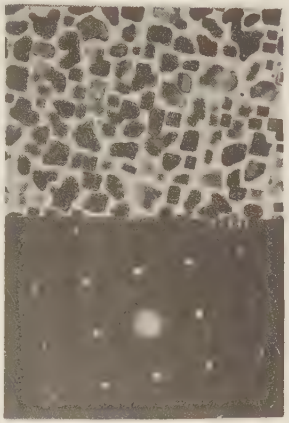
k) t = 300°C



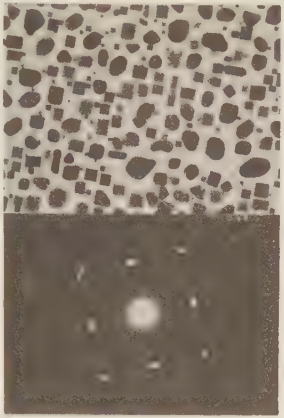
l) t = 325°C



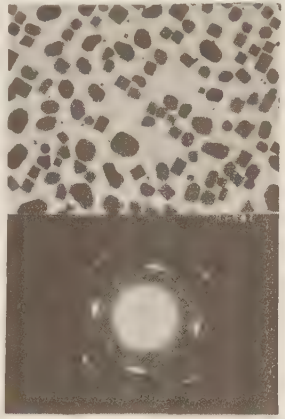
m) t = 340°C



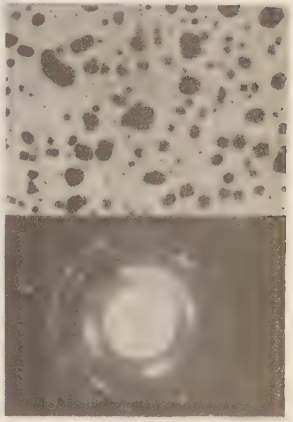
n) t = 360°C



o) t = 380°C



p) t = 390°C



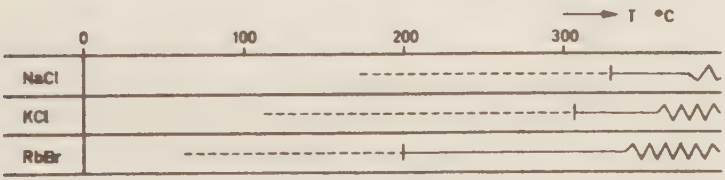
q) t = 400°C

Abb. 15: Schichtstrukturen und zugehörige Beugungsdiagramme von Gold auf KCl in Abhängigkeit von der Temperatur t

Die Abbildungsserie 15 a - q zeigt Schichtstrukturen und zugehörige Beugungsdiagramme von Gold auf KCl in Abhängigkeit von der Temperatur. Darin sind vier verschiedene Orientierungsmöglichkeiten der Goldkristallite zu erkennen:

a) Zwischen 20 und 110°C völlig unorientierte Schichten mit reinen DEBYE-SCHERRER-Ringen,
b) zwischen 110 und 310°C Mischorientierung der Kristallite mit 100- und 111-Reflexen, sowie DEBYE-SCHERRER-Ringen,
c) oberhalb 310°C bis 360°C vollkommene Epitaxie mit reinem Punktediagramm und
d) oberhalb 360°C zunehmende Auflösung des Punktmusters, verbunden mit einer Koaleszenz der Kristalle, sodaß bei 400°C keinerlei Vorzugsrichtung mehr erkennbar ist. Das Beugungsdiagramm besteht aus lauter einzelnen Punkten, die auf DEBYE-SCHERRER-Kreisen liegen.

Die mit auf KCl-Spaltflächen aufgedampften Schichten gewonnenen Erkenntnisse sind auch für die NaCl- bzw. RbBr- Spaltflächen representativ. Nur liegen hier die verschiedenen Temperaturbereiche etwas anders. Diese Bereiche sind für alle drei Kristallarten in Abb. 16 graphisch wiedergegeben.



a) Völlige Unorientierung mit reinen DEBYE-SCHERRER-Ringen
b) --- Mischorientierung mit 100- und 111-Reflexen und DEBYE-SCHERRER-Ringen
c) —— Vollständige (100)-Orientierung mit Einkristallreflexen
d) ∿ Auflösungsbereich der strengen Orientierung

Abb. 16: Orientierungsverhalten von Gold auf NaCl, KCl und RbBr

Ersichtlich beginnt bei RbBr die Mischorientierung bereits bei 60°C, das epitaktische Wachstum bei 200°C, dagegen setzt bei NaCl die Mischorientierung erst bei 175°C ein und das epitaktische Wachstum bei 330°C. Nach oben endet der Epitaxiebereich auf RbBr bei 340°C und auf NaCl bei 380°C.

Die beim Aufwachsen von Gold auf Alkalihalogenidspaltflächen bisher bekannt gewordenen Orientierungsmöglichkeiten der Kristallite sind in Abb. 17 angedeutet.

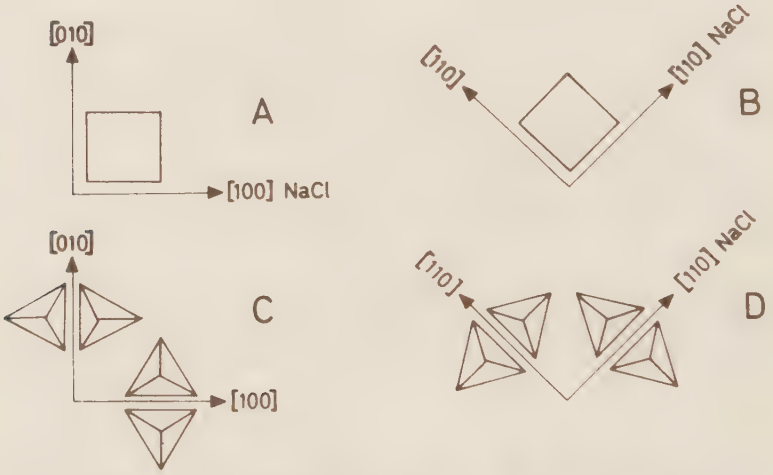


Abb. 17: Zehn Orientierungsarten von Gold auf Alkalihalogeniden (teilweise nach INO (42) und ADAM (16))

Hieraus geht hervor, daß die Würfelflächen der Goldkristallite parallel [100] (A) und parallel [110] (B) zur Unterlage aufwachsen können. Beide Orientierungsmöglichkeiten werden als (100)-Orientierung bezeichnet. Die Arten (C) und (D) zeigen mit der Oktaederfläche aufliegende Kristallite, die sich ebenso wie bei (A) und (B) parallel [100] oder [110] orientieren können. Diese Orientierungsmöglichkeiten werden als (111)-Orientierung bezeichnet.

In allen hier untersuchten Aufdampfschichten traten fast immer nur die Typen (A) und (D) auf. Im Epitaxiebereich wurden auch einzelne Kristallite vom Typ (C) beobachtet, während der Orientierungstyp (B) nicht zu finden war. In den Beugungsaufnahmen der drei untersuchten Reihen sind nur der Typ (A) durch je 4 starke Reflexe auf den 200- und 220-Ringen erkennbar, der Typ (D) durch die 8 schwächeren Reflexe auf dem 220-Ring (Abb. 18).

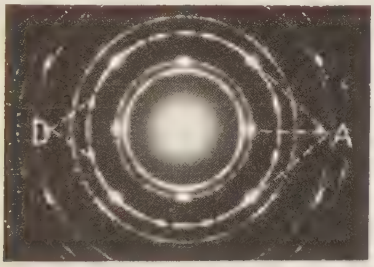


Abb. 18: Beugungsbild einer 289 Å dicken Goldschicht auf NaCl mit 100- und 111-Reflexen und DEBYE-SCHERRER-Ringen

V.2. Diskussion

Die Untersuchungen über das Orientierungsverhalten von Goldkristalliten auf NaCl, KCl und RbBr lassen eine deutliche Abhängigkeit der Epitaxietemperatur von der Unterlage erkennen. Für alle drei Kristallarten sind die gefundenen Epitaxietemperaturen in Tab. 7 angegeben und den spezifischen freien Oberflächenenergien für die (100)-Flächen, sowie den von BAYH und PFLUG (8) gefundenen Temperaturen für das Abdampfen der letzten Wasserschicht gegenübergestellt.

	NaCl	KCl	RbBr
Epitaxietemperatur [°C]	330	310	200
Spez. fr. Oberflächenen. [erg/cm^2]	170	152	138
Abdampftemp. d. letzt. Wassers [°C]	320	360	255

Tab. 7: Epitaxietemperaturen für Gold auf NaCl, KCl und RbBr, deren spezifische freie Oberflächenenergien (nach v. ENGELHARDT und HAUSSÜHL (40)) und Abdampftemperaturen des letzten Wassers (nach BAYH und PFLUG (8))

Die für NaCl gefundenen Epitaxietemperaturen stimmen gut mit Angaben von MIHAMA, MIYAHARA und AOE (43) überein, während INO, WATANABE und OGAWA (10) für an Luft gespaltene NaCl-Flächen 400°C und für im Hochvakuum gespaltene Kristalle 280°C angeben. Wie hier, werden auch von anderen Autoren für KCl Epitaxietemperaturen gefunden, die um 20°C niedriger liegen als beim NaCl. Für Goldschichten auf RbBr liegen bisher keine Vergleichswerte vor, jedoch ist die hier gefundene Epitaxietemperatur von 200°C im aus theoretischen Gründen zu erwartenden Bereich.

Ein Vergleich der Epitaxietemperaturen mit den entsprechenden Werten für die spezifischen freien Oberflächenenergien der (100)-Flächen läßt insofern einen Zusammenhang erkennen, als jeweils der höheren freien Oberflächenenergie auch die höhere Epitaxietemperatur entspricht. Einen solchen Zusammenhang läßt sich auch aus der Theorie von WALTON (4) ersehen, derzufolge die Epitaxietemperatur durch die Beziehung

$$T_E = (U + Q_{ad}) / k \ln(\gamma N_o / r) \qquad (12)$$

gegeben ist. Darin ist U die Bindungsenergie zwischen den Metallatomen, Q_{ad} die Bindungsenergie zwischen einem Adatom und der Unterlage, k die BOLTZMANN-konstante, γ ist die Frequenz der thermischen Schwingungen der Adatome, N_o die Zahl

der Adsorptionslagen auf der Unterlagefläche und r die Aufdampfrate.

Danach nimmt die Epitaxietemperatur mit steigender Bindungsenergie zwischen Adatomen und Unterlage und mit größerer Aufdampfrate zu. Daß ein Zusammenhang zwischen dieser Energie und der spezifischen freien Oberflächenenergie der Unterlage existiert, bestätigen indirekt zahlreiche Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß im Ultrahochvakuum, also bei fehlender Verunreinigung der Unterlage, stets höhere Epitaxietemperaturen gefunden werden als im Hochvakuum. So wird nach ADAM (16) auf NaCl im UHV ein epitaktisches Schichtwachstum erst bei 500°C erreicht, gegenüber 330°C im Hochvakuum. Die Ergebnisse von Tab. 7 zeigen weiter, daß offenbar kein direkter Zusammenhang zwischen der Epitaxietemperatur und der Abdampftemperatur für die letzte Wasserschicht existiert. Im Falle KCl und RbBr liegt nämlich die Epitaxietemperatur beträchtlich unter der Abdampftemperatur, dagegen bei NaCl etwas darüber, und weder die Elektronenbeugungsdiagramme noch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schichtstruktur lassen einen direkten Einfluß erkennen. Sicher kann daher die von HARSDORFF (12) beschriebene periodische Verwacklung der Kristallite auf NaCl und anderen Alkalihalogeniden im Temperaturbereich zwischen 200 und 500°C nicht auf ein "lagenweises Abdampfen" von Wasserschichten zurückzuführen sein, zumal BAYH und PFLUG (8) bei entsprechenden Versuchsbedingungen im Hochvakuum für NaCl, KCl und RbBr überhaupt nur eine einzige Wasserschicht nachweisen konnten. Entweder wird daher die "Verwacklung" der Kristallite nur durch eine Umorientierung der Wassermoleküle auf der Oberfläche verursacht oder es sind noch andere Verunreinigungen, z.B. Öldämpfe und Fettspuren an diesem Prozeß beteiligt.
Abschließend soll noch kurz das bei höheren Temperaturen beobachtete Verschwinden der Epitaxie gedeutet werden:

In Übereinstimmung mit PLUG (9) scheint diese auf eine bei den oben angegebenen Temperaturen einsetzende Sublimation der Kristalloberfläche zurückzuführen sein.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Ein Verfahren zur Bestimmung der Packungsdichte dünner Aufdampfschichten wird beschrieben. Dabei wird die Schichtdicke einmal durch Messung der Absorption von Röntgenstrahlung, zum andern mit Hilfe des Vielstrahlinterferenzmikroskops nach TOLANSY gemessen und zueinander in Beziehung gesetzt.

Mit diesem Verfahren wurde die Packungsdichte von Goldschichten mit Dicken zwischen 50 und 1200 Å gemessen, die auf Kollodiumfolien und NaCl-Spaltflächen aufgedampft wurden. Bei kleinen Schichtdicken liegen die gemessenen Packungsdichtewerte bis zu 50% unter der Dichte des kompakten Goldes und nähern sich dieser erst bei Dicken über 1000 Å an.

Der Einfluß des Unterlagereliefs und der einer nachträglichen Bedampfung mit Kohle auf die Strukturund Packungsdichte der Schichten wurde untersucht. Es zeigte sich, daß die Pakkungsdichte auf einer rauhen Unterlage merklich niedriger ist als auf einer glatten Fläche. Durch eine nachträgliche Bedampfung der Schicht mit Kohle werden Koaleszenz und Oberflächendiffusion des Schichtmaterials, die zu einer erheblichen Umstrukturierung der Schicht und zur Erniedrigung der Packungsdichte führen, weitgehend unterdrückt.

Messungen an 150 bis 550 Å dicken Goldschichten auf NaCl-, KCl- und RbBr-Spaltflächen zeigen, daß bei der Bestimmung des Kondensationskoeffizienten unter Verwendung optisch gemessener Schichtdicken nicht die Dichte des kompakten Materials, sondern die effektive Packungsdichte benötigt wird. Die so gemessenen Kondensationskoeffizienten sind im untersuchten Bereich von der Schichtdicke unabhängig und gleich Eins. Erst oberhalb derjenigen Temperaturen, bei denen die letzte Wasserschicht abdampft, beginnen die Kondensations-

koeffizienten merklich abzunehmen. Der Kurvenverlauf läßt einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Abnahme und der spezifischen freien Oberflächenenergie der Unterlage erkennen. Dieses Verhalten des Kondensationskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 20 und 400°C konnte durch das Zusammenwirken von Unterlagetemperatur und Bindungsenergie der Adatome gedeutet werden.

Untersuchungen über das Orientierungsverhalten von Gold auf NaCl, KCl und RbBr konnten den von HARSDORFF und ADAM vermuteten Zusammenhang zwischen Epitaxie und Wasseradsorption nicht bestätigen.

Herrn Professor Dr. W. von Engelhardt danke ich für die freundliche Überlassung des interessanten Themas und für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Dr. W. Bayh danke ich für sein reges Interesse, für stete Hilfe, Anleitungen und wertvolle Diskussionsbeiträge.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. W. Müller für seine bereitwillige Hilfe bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen.
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für apparative und personelle Unterstützung.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

1) M. VOLMER: Z. Elektrochemie 35, 555 (1929) und Z. phys. Chemie 119, 277 (1925)

   M. VOLMER, H. BRANDES: Z. phys. Chemie (A) 155, 466 (1931)

2) J. FRENKEL: Kinetic Theory of Liquids, Oxford, 1946

3) G.M. POUND, J. SIMNAD, LING YANG: J. Chem. Phys. 22, 1215 (1954) und Acta Met. 2, 470 (1954)

   J. LOTHE, G.M. POUND: J. Chem. Phys. 36, 2080 (1962)

   J.P. HIRTH, G.M. POUND: Condensation and Evaporation, Pergamon Press, New York, 1963

4) D. WALTON: J. Chem. Phys. 37, 2182 (1962) und Phil. Mag. 7, 1671 (1962)

   D. WALTON, T.M. RHODIN, R.W. ROLLINS: J. Chem. Phys. 38, 1233 (1963)

5) C.A. NEUGEBAUER: HASS - Physics of Thin Films, Academic Press, New York, 1964

6) D. RENZ: Diplomarbeit am Mineralogischen Institut der Universität Tübingen, 1968

7) W. BAYH: Bisher unveröffentlichte Forschungen am Mineralogischen Institut der Universität Tübingen

8) W. BAYH, H. PFLUG: Z. angew. Phys. 25, 358 (1968)

9) H. PFLUG: Dissertation Tübingen, 1968

10) S. INO, D. WATANABE, S. OGAWA: J. Phys. Soc., Japan 17, 1074 (1962) und J. Phys. Soc., Japan 19, 881 (1964)

11) J.W. MATTHEWS, H. GRÜNBAUM: Appl. Phys. Letters 5, 106 (1964) und Phil. Mag. 11, 1233 (1965)

12) M. HARSDORFF: Fortschr. Mineral. 42, 250 (1966)

13) A.K. GREEN, E. BAUER: J. Appl. Phys. 37, 917 (1966)

14) E. BAUER, A.K. GREEN, K.M. KUNZ, H. POPPA: Proc. Intern. Symp., Clausthal - Göttingen (1965)

15) E. GILLET, J.F. ROUX, M. GILLET: Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 90, 54 (1967)

16) R.W. ADAM: Dissertation Hamburg, 1968

17) G. SAUERBREY: Z. f. Physik 155, 206 (1959)

18) S. TOLANSKY: Multiple Beam Interferometry, Oxford University Press, New York, 1948

19) M.S. BLOIS,Jr., L.M. RIESER: J. Appl. Phys. 25, 338 (1954)

20) N. WAINFAN, N.J. SCOTT, L.G. PARRATT: J. Appl. Phys. 30, 1604 (1959)

21) A.R. WOLTER: J. Appl. Phys. 36, 2377 (1965)

22) T.E. HARTMAN: J. Vac. Sci. Techn. 2, 239 (1965)

23) J. EDGECUMBE: J. Vac. Sci. Techn. 3, 28 (1966)

24) D. HILLECKE, R. NIEDERMAYER: Vakuum Technik 14, 69 (1965)

25) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Vol. III, Birmingham, Kynoch Press, 1962

26) W. BAYH, H.P. KOCH: N. Jb. Min. Mh. 6, 166 (1968)

27) W. PARRISH: X-ray Analysis Papers. - 2. Auflage., Eindhoven, Centrex Publishing Comp., 1965

28) L. REIMER: Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Zweite erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1968

29) L. BACHMANN, H. HILBRAND: Proc. Intern. Symp., Clausthal - Göttingen (1965)

30) T. INUZUKA, R. UEDA: Appl. Phys. Letters 13, 3 (1968)

31) D.J. STIRLAND: Appl. Phys. Letters 8, 326 (1966)

32) H. BETHGE: Acta Cryst. 13, 1081 (1960) und Phys. Stat. Sol. 2, 775 (1962)

33) G. BASSETT: Phil. Mag. 3, 1042 (1958)

34) D.J. STIRLAND: Phil. Mag. 13, 1181 (1966)

35) D.J. STIRLAND, D. S. CAMPBELL: J. Vac. Sci. Techn. 3, 258 (1966)

36) L. YANG, J. SIMNAD, G.M. POUND: Acta Met. 2, 470 (1954)

37) L. BACHMANN, J.J. SHIN: J. Appl. Phys. 37, 242 (1966)

38) E. MENZEL, J. KOCH: Optik 25, (1), 44 (1967)

39) H. SCHWARZ: J. Appl. Phys. 37, (12), 4341 (1966)

40) W. v. ENGELHARDT, S. HAUSSÜHL: Kolloid-Z. 173, 20 (1960)

41) M. HARSDORFF, R. W. ADAM: Z. f. Naturforschung 20a, 489 (1965)

42) S. INO: J. Phys. Soc., Japan 21, 346 (1966)

43) K. MIHAMA, M. MIYAHARA, H. AOE: J. Phys. Soc., Japan 23, 785 (1967)

LEBENSLAUF

Am 23. Februar 1941 wurde ich, Hans Peter Koch, als erstes Kind des Kriminalkommissars Hans Koch † und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Häusser, in Stuttgart geboren. Meine Jugendzeit verbrachte ich in Stuttgart-Zuffenhausen. Dort besuchte ich von 1947 bis 1951 die Grundschule und von 1951 bis 1960 das Gymnasium, an dem ich im Frühjahr 1960 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1960 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Geologie und bestand dort im Februar 1963 die Diplomvorprüfung. Anschließend studierte ich Mineralogie und begann im Sommersemester 1963 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. S. Haussühl mit einer Diplomarbeit über das Thema "Überprüfung der Strukturbestimmung an den Nitraten von Strontium, Barium und Blei". Im Dezember 1965 legte ich die Diplomprüfung in Mineralogie ab. Im Januar 1966 begann ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. von Engelhardt am Mineralogischen Institut der Universität Tübingen mit der vorliegenden Dissertation " Untersuchungen über Kondensation, Packungsdichte und Orientierung von Gold auf Alkalihalogenidspaltflächen", die ich im Mai 1969 beenden konnte.
Im Juli 1967 schloß ich die Ehe mit Ursula Gauder aus Stuttgart.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Dres.:

W. Bues, H. Dachs, G. Einsele, W. von Engelhardt, S. Haussühl, H. Hölder, H. Krüger, G. Möllenstedt, H. Puchelt, W. Rüdorff, O.H. Schindewolf, R. Schönenberg, G. Wagner und W. Weiskirchner.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 29 10 63

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Stuttgart 1, Königstraße 19 a
Telefon 291063